

TESIS DOCTORAL

FUROILTIOUREAS: NATURALEZA DE SUS COMPLEJOS CON CdCl_2 Y HgCl_2 Y SU UTILIZACIÓN EN SENSORES ELECTROQUÍMICOS

Osvaldo Lázaro Estévez Hernández

© Servicio de Publicaciones de la Universidad de Cádiz
El Autor

Edita: Servicio de Publicaciones de la Universidad de Cádiz
C/ Doctor Marañón, 3. 11002 Cádiz
www.uca.es/publicaciones
publicaciones@uca.es

ISBN: 978-84-9828-086-9



Departamento de Química Analítica
Facultad de Ciencias
Universidad de Cádiz



Laboratorio de Análisis Estructural
Instituto de Materiales y Reactivos
Universidad de La Habana



***FUROILTIOUREAS: NATURALEZA DE SUS COMPLEJOS
CON CdCl_2 Y HgCl_2 Y SU UTILIZACIÓN EN SENSORES
ELECTROQUÍMICOS***

Osvaldo Lázaro Estévez Hernández
Tesis Doctoral
2006

***FUROILTIOUREAS: NATURALEZA DE SUS COMPLEJOS
CON CdCl_2 Y HgCl_2 Y SU UTILIZACIÓN EN SENSORES
ELECTROQUÍMICOS***

Tesis Doctoral
OSVALDO LÁZARO ESTÉVEZ HERNÁNDEZ

Director

José Luis Hidalgo Hidalgo de
Cisneros
Profesor Titular del Departamento
de Química Analítica de la
Universidad de Cádiz

Director

Ignacio Naranjo Rodríguez
Profesor Titular del Departamento
de Química Analítica de la
Universidad de Cádiz

Director

Edilso Reguera Ruiz
Investigador Titular del Laboratorio
de Análisis Estructural, IMRE
Universidad de La Habana

*Memoria presentada para optar al grado
de Doctor en Ciencias Químicas*

Oswaldo Lázaro Estévez Hernández

JOSÉ LUIS HIDALGO HIDALGO DE CISNEROS, PROFESOR TITULAR, IGNACIO NARANJO RODRÍGUEZ, PROFESOR TITULAR, DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA DE LA UNIVERSIDAD DE CÁDIZ, Y EDILSO REGUERA RUIZ, INVESTIGADOR TITULAR DEL LABORATORIO DE ANÁLISIS ESTRUCTURAL, DEL INSTITUTO DE MATERIALES Y REACTIVOS DE LA UNIVERSIDAD DE LA HABANA,

CERTIFICAN:

Que el presente trabajo de investigación se ha realizado en el Laboratorio de Análisis Estructural del Instituto de Materiales y Reactivos de la Universidad de La Habana y en los laboratorios del Departamento de Química Analítica de la Universidad de Cádiz bajo nuestra dirección, y reúne las condiciones exigidas para optar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Y para que conste, expedimos y firmamos el presente certificado.

Cádiz, 1 de junio de 2006.

J. L. Hidalgo Hidalgo de Cisneros

I. Naranjo Rodríguez

E. Reguera Ruiz

JOSÉ LUIS HIDALGO HIDALGO DE CISNEROS, PROFESOR TITULAR Y DIRECTOR DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA DE LA UNIVERSIDAD DE CÁDIZ,

CERTIFICA:

Que el presente trabajo de investigación, realizado en el Laboratorio de Análisis Estructural del Instituto de Materiales y Reactivos de la Universidad de La Habana y en los laboratorios del Departamento de Química Analítica de la Universidad de Cádiz bajo la dirección conjunta del Investigador Edilso Reguera Ruiz y los Profesores José Luis Hidalgo Hidalgo de Cisneros e Ignacio Naranjo Rodríguez, reúne las condiciones exigidas para optar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Y para que conste, expido y firmo el presente certificado.

Cádiz, 1 de junio de 2006.

J. L. Hidalgo Hidalgo de Cisneros

AGRADECIMIENTOS

La gratitud es la memoria del corazón.

J. L. Albert

Quiero expresar mi más profundo agradecimiento a la Universidad de Cádiz (UCA), y en particular a la Facultad de Ciencias, por el enorme esfuerzo e interés que han dedicado al proyecto de Doctorado Conjunto entre la UCA y varias universidades cubanas, del cual somos los doctorandos los principales beneficiados.

El trabajo que se presenta en esta Memoria no hubiera sido posible sin la colaboración y la ayuda de mucha gente, algunas de las cuales apenas conozco. Llegue a todos mi infinita gratitud, y especialmente a las siguientes personas:

Al Dr. Edilso Reguera Ruiz, quien aceptó trabajar conmigo justo en el momento que más lo necesitaba; por la confianza depositada en mí, y por sus enseñanzas y rigor científico, que de alguna manera me han ayudado a reconciliarme con la Química, y sobre todo, con la investigación; por su optimismo a toda prueba.

Al Dr. José Luis Hidalgo de Cisneros, por aceptarme como doctorando en su grupo de investigación, por mostrarse siempre dispuesto a ayudarme en la consecución de los objetivos de este trabajo, y por aportar su experiencia en la dirección del mismo.

Al Dr. Ignacio Naranjo Rodríguez, por transmitirme nuevos conocimientos en el campo del electroanálisis, del cual no tenía experiencia de trabajo; por su simpatía y ayuda ante mis reclamos y quejas, y por la comunicación sincera que hemos mantenido durante todo este tiempo.

A la Dra. Elena Otazo Sánchez, con quien trabajé durante 8 años desde mis inicios, por el privilegio de contar con su confianza y su afecto. Buena parte de este trabajo es fruto de su dirección y sus ideas.

Al Dr. Leonel Pérez Marín quien colaboró activamente con su apoyo material y humano en las primeras etapas del trabajo.

Al Dr. Carlos Rodríguez Castellanos, director del IMRE, quien confió en mi para formar parte de este proyecto de Doctorado Conjunto UCA-UH, y del cual he recibido siempre el apoyo necesario para sortear los rigores del "papeleo" y de nuestras singularidades.

A los Dres. Isidro González Collado y Antonio José Macías Sánchez del Departamento de Química Orgánica, por su colaboración en la determinación de los puntos de fusión de los compuestos.

A los Dres. Pedro Valerga Jiménez y Serafín Bernal Márquez, del Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, por su asesoramiento en el registro de los espectros IR.

A las Dras. M^a Purificación Hernández Artiga y M^a Dolores Bellido Milla, del Departamento de Química Analítica, por su colaboración con la espectrometría de emisión atómica.

Al técnico Antonio Benítez Rodríguez, por su buen trato y su ayuda en las determinaciones por ICP.

A todos mis compañeros cubanos en la aventura de hacernos Doctores en tres años (o menos, si sacamos las cuentas con rigor), porque gracias a ellos, y tal vez sin que se dieran cuenta, las dudas y los sinsabores tocaron a menos, pues los hemos compartido y aquilatado.

A Laura y a Jose, por su ayuda en tantas pequeñas cosas dentro del laboratorio, y frente a los ordenadores; por considerarme su cubano atípico y favorito sin haber hecho mucho (quizás por eso mismo) para merecerlo.

A Mohamed, Hicham y Hanane, los estudiantes marroquíes con quienes he alternado tiempo, simpatía y Autolab en el laboratorio; en especial a Moha, por compartir conmigo sus ideas sobre la electroquímica, la política y muchos otros temas.

A todos mis compañeros del Laboratorio de Análisis Estructural del IMRE, por la preocupación y el apoyo que me han mostrado. Particularmente, a Duque, por su gran ayuda en la determinación de las estructuras por difracción de rayos-X; a Balmaseda, por su colaboración en los estudios térmicos, y a mi querida Marle, que me muestra siempre la mejor de sus caras, aún cuando soy consciente de que abuso de su bondad para conmigo en los más disímiles pedidos.

A Olimpia, Toqui, Finita y Marcia por brindarme su ayuda y sus consejos en todos estos años de trabajo.

A todos mis amigos, quienes desde los afectos y las distancias más diversas, me han dado fuerza con el tesoro inapreciable de su amistad. Y especialmente:

A Rafa, mi amigo gaditano, a quien nunca podré reciprocarme tantas atenciones, por acogerme y compartir conmigo la intimidad de su universo y de su hogar; y también, porque de su mano (o más bien de su charla) he podido conocer y entender mejor a los gaditanos, así como adueñarme un poquito de la "gracia" y del "ángel" de Cádiz.

A David, por su bondad inmensa.

A Andrés, por ser un amigo imprescindible; por su fidelidad en todos los momentos, y aún más, por hacerme sentir tantas veces que no soy el único, y que no estoy solo.

A George, por su ayuda siempre eficiente en la revisión de los manuscritos en idioma inglés, y por lo tangible de su amistad.

A Maite, Yamila, Carlitos, Daniel, Aramis, Abel y Saul, por su afecto y apoyo aún desde muy lejos; a Elenita, Lili, Mandy, Ale, Charlie y Rabdel, porque lo bueno nunca pasa, se queda siempre; a Mariano, Leticia, Nilo, Vladimir y Yariel, que me quieren y esperan lo mejor de mí; al rey Raúl, que me convirtió en su amigo, y yo encantado; a Saddys, tan especial ella, y tan especiales nosotros.

A todos mis vecinos, que han apoyado de muchas formas a mi familia en Cuba mientras yo estaba lejos, y en especial a Marleris, por acortar la distancia.

A mi familia toda, y muy especialmente a mi mamá, que sin saber a ciencia cierta de qué va esto, me ha apoyado incondicionalmente siempre, y con absoluta confianza en el éxito.

A Froilán, por ayudarme en tantos frentes, y sobre todo, por lo que sólo nosotros sabemos y los otros creen adivinar.

A mi familia toda; especialmente a mi mamá.

*"New chemistry with old ligands...*the physiochemical properties of their metal complexes are more favourable, resulting in a number of interesting potential technical and analytical applications"

Coordination Chemistry Reviews, 216-217 (2001) 473-488.

ÍNDICE

OBJETO DEL TRABAJO	3
Capítulo I	
INTRODUCCIÓN	9
Reconocimiento molecular.....	9
Detección electroquímica.....	17
<i>Técnicas de detección electroquímica</i>	17
Electrodos selectivos de iones (ESIs).....	18
<i>Electrodos de portador móvil neutro</i>	20
<i>Propiedades físico-químicas de los portadores neutros</i>	21
<i>Selectividad de la membrana</i>	23
Electrodos de pasta de carbono.....	24
Técnicas voltamperométricas.....	27
<i>Voltamperometría de impulso diferencial</i>	30
<i>Voltamperometría cíclica</i>	32
Ionóforos para sensores de Pb(II), Cd(II) y Hg(II).....	35
Electrodos de pasta de carbono modificados para la determinación de Cd(II).....	41
Tioureas en la Química Analítica.....	42
Principales métodos de síntesis de aciltioureas.....	45
Propiedades espectroscópicas de las aciltioureas.....	46
<i>Espectroscopías de absorción IR y Raman</i>	46
<i>Espectroscopía de RMN</i>	48
Estructura y reactividad de las aciltioureas.....	50
Complejos de tioureas con iones de metales pesados (Cd(II) y Hg(II)).....	52
Estudios térmicos de aciltioureas y sus complejos de Cd(II) y Hg(II).....	57

Capítulo II

REACTIVOS, MATERIALES Y PROCEDIMIENTOS	61
Aparatos y materiales.....	61
Aparatos.....	61
Materiales.....	64
Reactivos empleados y preparación de las disoluciones.....	66
Especies orgánicas.....	66
Especies inorgánicas.....	67
Disolventes y desecantes.....	67
Especies de los electrodos y del sistema electroquímico.....	68
Preparación de las disoluciones.....	68
Procedimientos de síntesis de los compuestos.....	69
Síntesis del cloruro de furoilo.....	69
Síntesis de 1-furoiltiureas 3-monosustituidas (Serie 1) y 3,3-disustituidas (Serie 2) a partir de aminas aromáticas.....	69
1-furoil-3-feniltiurea (1).....	70
1-furoil-3-(o-nitrofenil)-tiurea (2).....	71
1-furoil-3-(p-cianofenil)-tiurea (3).....	72
1-furoil-3-(m-trifluorometilfenil)-tiurea (4).....	73
1-furoil-3-(2-piridil)-tiurea (5).....	74
1-furoil-3-(o-tolil)-tiurea (6).....	75
1-furoil-3-(α -naftil)-tiurea (7).....	76
1-furoil-3-(p-tetradecilfenil)-tiurea (8).....	77
1-furoil-3,3-difeniltiurea (9).....	78
1-furoil-3-fenil-3-metiltiurea (10).....	79
1-furoil-3-etil-3-feniltiurea (11).....	80
1-furoil-3-bencil-3-feniltiurea (12).....	81
Síntesis de 1-furoiltiureas 3-monosustituidas (Serie 1) y 3,3-disustituidas (Serie 2) a partir de aminas alifáticas.....	82
1-furoil-3-benciltiurea (13).....	83
1-furoil-3-furfuriltiurea (14).....	84
1-furoil-3-ciclohexiltiurea (15).....	85
1-furoil-3-(2-hidroxietil)-tiurea (16).....	86
1-furoil-3-dodeciltiurea (17).....	87
1-furoil-3,3-dietiltiurea (18).....	88

1-furoil-3-piperidiniltiurea (19).....	89
Purificación.....	90
Criterio de pureza.....	90
Síntesis de complejos de Cd(II) y Hg(II) con 1-furoiltiureas.....	90
C1; C2; C4; C5; C6; C10; C13; C14; C15; C16; C18; C19	91-98
H1; H2; H4; H5; H6; H9; H10; H11; H12; H13; H14; H15; H18; H19 ..	98-105
Procedimiento de preparación del electrodo de pasta de carbono.....	106
Procedimientos electroquímicos.....	107

Capítulo III

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ESTRUCTURA DE 1-FUROILTIOUREAS 3-MONOSUSTITUIDAS Y 3,3-DISUSTITUIDAS	111
Síntesis de las 1-furoiltiureas.....	112
Caracterización de las 1-furoiltiureas.....	115
Análisis químico.....	115
Puntos de fusión.....	115
Espectros Raman.....	116
Espectros IR.....	126
Espectros Raman e IR y el comportamiento de las 1-furoiltiureas como ionóforos.....	129
Espectros de RMN- ¹ H.....	131
Espectros de RMN- ¹³ C.....	138
Estructuras cristalinas de los compuestos 1-furoil-3-(3-trifluorometilfenil)-tiourea (4), 1-furoil-3-(α -naftil)-tiourea (7), 1-furoil-3-etil-3-feniltiurea (11), 1-furoil-3-furfuriltiurea (14), 1-furoil-3-(2-hidroxietil)-tiourea (16) y 1-furoil-3-piperidiniltiurea (19).....	143
Conclusiones.....	164

Capítulo IV

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ESTRUCTURA DE COMPLEJOS DE CdCl_2 Y HgCl_2 CON 1-FUROILTIOUREAS 3-MONOSUSTITUIDAS Y 3,3-DISUSTITUIDAS	171
Síntesis de los complejos de las 1-furoiltioureas con CdCl_2 y HgCl_2 en etanol.....	173
Características generales de los complejos formados.....	175
Estudios espectroscópicos por IR y Raman.....	180
<i>Vibraciones utilizadas como indicadores de la formación del complejo.</i>	180
<i>Espectros IR</i>	184
<i>Espectros Raman</i>	190
Espectros de RMN- ^{13}C de sólidos.....	196
Correlación de los espectros IR y Raman de los complejos con el comportamiento descrito de los ligandos como ionóforos.....	199
Conclusiones.....	200

Capítulo V

PRECONCENTRACIÓN Y COMPORTAMIENTO VOLTAMPEROMÉTRICO DE Cd(II) SOBRE ELECTRODOS DE PASTA DE CARBONO (CPEs) MODIFICADOS CON 1-FUROILTIOUREAS 3-MONOSUSTITUIDAS Y 3,3-DISUSTITUIDAS	205
Estudios individuales de Cd(II) , Pb(II) , Cu(II) , Zn(II) y Hg(II) en redisolución anódica.....	207
Ensayo de redisolución anódica simultánea de Zn(II) , Cd(II) , Pb(II) , Hg(II) y Cu(II)	213
Ensayos individuales de Cd(II) y Pb(II) con reducción directa y con adsorción.....	218
Ensayo de reducción simultánea de Cd(II) y Pb(II) con adsorción.....	225

Ensayo de redisolución anódica de Cd(II) y Pb(II).....	228
Estudios de voltamperometría cíclica.....	235
Correlación entre los espectros Raman de los complejos de las 1-furoiltioureas con CdCl ₂ y la DPASV de Cd(II) sobre el electrodo de pasta de carbono modificado con estos ligandos.....	245
<i>Estructura de los ligandos</i>	246
<i>Estabilidad de los complejos formados</i>	246
<i>Respuesta electroquímica</i>	249
Determinación voltamperométrica de Cd(II) mediante DPASV sobre los CPEs modificados con 1-furoil-3-(<i>p</i> -tetradecifenil)-tiourea (PC-8) y 1-furoil-3-bencil-3-feniltiourea (PC-12).....	254
<i>Comportamiento voltamperométrico de Cd(II) sobre los CPEs modificados PC-8 y PC-12</i>	254
<i>Efecto del pH y del electrolito soporte (reguladora)</i>	256
<i>Efecto de la composición de la pasta de carbono</i>	257
<i>Efecto del potencial y del tiempo de acumulación</i>	258
<i>Efecto de la amplitud y de la velocidad del barrido</i>	259
<i>Curva de calibración, límite de detección y precisión</i>	262
<i>Efectos de otros iones</i>	265
Conclusiones.....	266
 CONCLUSIONES PRINCIPALES	 273
BIBLIOGRAFÍA	281
ANEXOS	295

Objeto del trabajo

OBJETO DEL TRABAJO

La tiourea y sus derivados constituyen una familia versátil de ligandos, apropiada para formar complejos con iones de metales de transición y post-transición. La química de coordinación de las tioureas sustituidas es mucho más variada que la que se observa para la tiourea simple. Además, las propiedades físico-químicas de los complejos metálicos de éstas son más favorables, lo que conduce a una serie de aplicaciones de interés técnico y analítico. La química de coordinación y las aplicaciones potenciales de estos ligandos sólo se han explorado con alguna extensión en las últimas tres décadas, tras los trabajos iniciales de Hoyer y Beyer.

Estos compuestos se han utilizado en la separación de los metales nobles, en particular los del grupo del platino, en procesos de preconcentración de iones metálicos y como precursores de radiofármacos. Los complejos de tioureas sustituidas se han aplicado como agentes antibacterianos, antivirales y antifúngicos. En el campo de la ciencia de los materiales la tiourea y sus derivados se han estudiado como materiales ópticos no lineales. Además, los complejos pueden emplearse en la deposición de películas finas de ZnS y CdS a partir de disoluciones acuosas y en la preparación de nanopartículas de CdS.

Por otra parte, el empleo de derivados de tiourea como ionóforos en el desarrollo de electrodos selectivos de iones se describió por primera vez en nuestro grupo de trabajo (antiguo grupo de "Sensores y Reconocimiento Molecular" del Instituto de Materiales y Reactivos de la Universidad de La Habana, Cuba). Los prometedores resultados obtenidos

con este tipo de sensor potenciométrico fueron los antecedentes que nos hicieron pensar en la posibilidad de ampliar el uso de las 1-furoiltiureas como complejantes incorporados en electrodos de pasta de carbono, aprovechando la experiencia que posee en este campo el grupo de "Instrumentación y Ciencias Ambientales" del Departamento de Química Analítica de la Universidad de Cádiz (UCA). El trabajo descrito en la presente Memoria es el fruto de la colaboración entre ambos grupos e instituciones, dentro del Proyecto de Doctorado Conjunto en Ciencia y Tecnología Química existente entre la UCA y varias universidades cubanas.

El objeto principal de nuestro trabajo es el estudio de la naturaleza de los complejos que se forman entre un conjunto de 1-furoiltiureas (3-monosustituidas y 3,3-disustituidas) y las sales CdCl_2 y HgCl_2 , para evaluar y correlacionar sus propiedades con el comportamiento de esos ligandos como ionóforos o modificantes en sensores electroquímicos potenciométricos y amperométricos. En la formación de complejos entre ligandos neutros y sales es común ignorar el rol del anión debido a que usualmente la interacción ligando-anión es débil, excepto para aniones altamente polarizantes. El estudio de estos complejos es también muy importante en el desarrollo de otras aplicaciones. Para lograr este objetivo, se obtuvieron y caracterizaron previamente diecinueve derivados de la 1-furoiltiurea. El diseño molecular de estos compuestos tuvo en cuenta la variación de los sustituyentes más cercanos al grupo $\text{C}=\text{S}$ (centro principal en la coordinación con iones metálicos) con la estrategia de provocar posibles cambios en su nucleofilicidad mediante efectos electrónicos y estéricos. De esta manera, abordamos primeramente el estudio de los ligandos, en particular mediante métodos espectroscópicos, para identificar aquellas vibraciones que pueden servir como indicadores del proceso de interacción entre el ligando y el metal, y luego estudiamos estas interacciones en los complejos entre los ligandos y las sales metálicas.

Por último, presentamos los resultados preliminares sobre la preconcentración y la determinación voltamperométrica de Cd(II) sobre electrodos de pasta de carbono modificados con las 1-furoiltiureas, y de manera panorámica (Anexo I), los resultados que se obtuvieron en los sensores potenciométricos desarrollados anteriormente con estos ligandos como ionóforos. En estos estudios, hemos correlacionado la respuesta analítica con los cambios observados en los espectros de absorción (IR y Raman) de estos ligandos tras la complejación con los cloruros de Cd(II) y Hg(II).

Los resultados que se presentan en esta Memoria aparecen recogidos en 9 artículos publicados en revistas internacionales (Anexos II-X) y otros 2 que se han enviado recientemente (Anexos XI y XII).

INTRODUCCIÓN

RECONOCIMIENTO MOLECULAR

Los materiales y sustancias susceptibles de ser utilizados en el reconocimiento molecular han despertado un enorme interés en los últimos años. Este hecho ha provocado el crecimiento de la investigación dirigida al desarrollo de sensores capaces de suministrar información analítica en tiempo real y de forma sencilla. En general, los sensores constituyen un complemento indispensable en el seguimiento y el control de procesos industriales y parámetros ambientales dirigidos hacia la determinación de moléculas, cationes y aniones tóxicos, incluso a nivel de trazas. Su desarrollo ha sido rápido y el uso se ha extendido a diferentes áreas. Actualmente, existe un gran número de sensores de cationes y de aniones comercialmente disponibles [1,2].

En un inicio, las sustancias químicas más utilizadas en los sensores fueron compuestos macrocíclicos, dada su elevada selectividad ante diferentes iones. Más tarde se diseñaron otros compuestos de cadena abierta, de más fácil obtención y con alta estereoespecificidad, producto de las posiciones relativas de los grupos funcionales y de sus configuraciones moleculares [3]. El fenómeno del reconocimiento molecular es muy complejo [4,5]. Desde hace varias décadas, los químicos y los bioquímicos han profundizado en el tema, pero no es hasta los años sesenta en que se producen los aportes más significativos en su conocimiento [6].

Los trabajos de Pedersen [7] marcan un punto importante en la historia de estos materiales, cuando relaciona el tamaño de la cavidad de los macrociclos con la selectividad y la capacidad para el reconocimiento molecular de iones alcalinos. Cram [4] continuó y amplió sus posibilidades, al sintetizar un gran número de compuestos y profundizar en el fenómeno de complejación tipo *huésped-anfitrión*.

Por otra parte, las investigaciones realizadas por Jhonson [8] con antibióticos en sistemas biológicos, demostraron que estas sustancias actuaban como portadores (ionóforos) y eran selectivas a determinados iones. Estos trabajos permitieron a Simon y Stefanac obtener un nuevo tipo de electrodo selectivo de iones (ESI) [9].

Los primeros sensores basados en ionóforos tuvieron membrana líquida. Las membranas con matriz polimérica del tipo del PVC fueron iniciadas por Moody, Thomas y sus colegas [10] y actualmente son las más aceptadas y utilizadas.

Al final de la década de los ochenta, Lehn [11] definió el reconocimiento molecular como *el estudio de especies polimoleculares y sus asociados, en los cuales existen ciertas interacciones intermoleculares no covalentes (electrostática, puente de hidrógeno, Van der Waals y π - π) que mantienen unido al complejo* [12-14]. El resultado de esta asociación es un aducto de relativa estabilidad, comúnmente llamado *huésped-anfitrión*, el cual se relaciona con el conocido concepto de *llave-cerradura* que se aplica en las reacciones enzimáticas (figura I.1).

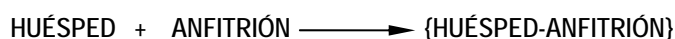
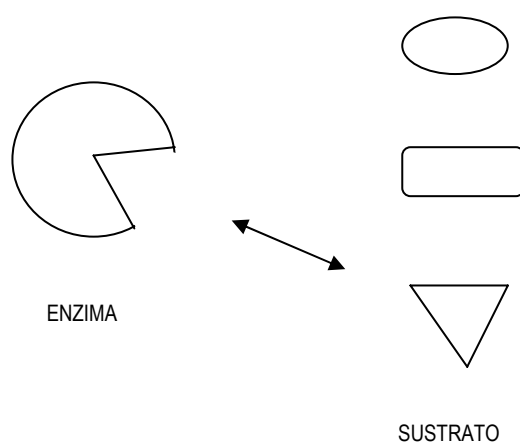


Figura I.1. Reconocimiento molecular tipo *huésped-anfitrión*.

El diseño de estos receptores capaces de actuar selectivamente, requiere la combinación correcta de las propiedades energéticas y estereoquímicas de una determinada arquitectura molecular [12-15]. El reconocimiento químico guarda una estrecha relación con la geometría y la naturaleza del sustrato. En principio, el reconocimiento más simple es el de sustratos esféricos como los cationes metálicos. El reconocimiento de un sustrato orgánico resulta siempre más complejo ya que implica una organización estructural muy específica en la molécula receptora.

Para formar un complejo el *anfitrión* tiene que tener lugares de unión que contacten cooperativamente con los sitios específicos del *huésped*, sin generar fuertes repulsiones no

enlazantes en otros lugares. La fortaleza de la selectividad del *huésped* dependerá también del grado de organización previa del receptor para lograr la complejación. Si se requiere de una reorientación, este proceso consume energía y reduce la fortaleza del complejo formado (figura I.2). Este fenómeno se conoce como *principio de complementariedad* [4, 16].

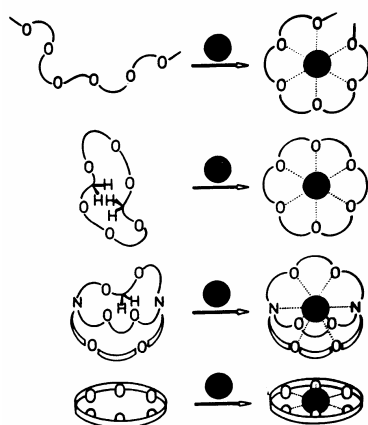


Figura I.2. Sustratos iónicos: preorganización.

Hasta el momento, la selectividad más elevada en el campo del reconocimiento molecular la alcanzan las arquitecturas biológicas. Este hecho las convirtió en la fuente de inspiración de las investigaciones llevadas a cabo en este área de la química. Así, en los años sesenta se encontró que algunos antibióticos naturales (valinomicina, neonactina, monomicina), podían aumentar selectivamente la permeabilidad de las membranas biológicas y sintéticas a determinados iones metálicos. Sobre la base de esta idea surgió el electrodo de

Simon [17], que utiliza por primera vez la valinomicina en la construcción de un sensor de K^+ . En la figura I.3 se muestran las estructuras de la valinomicina y la neonactina, esta última utilizada en la construcción del sensor de amonio.

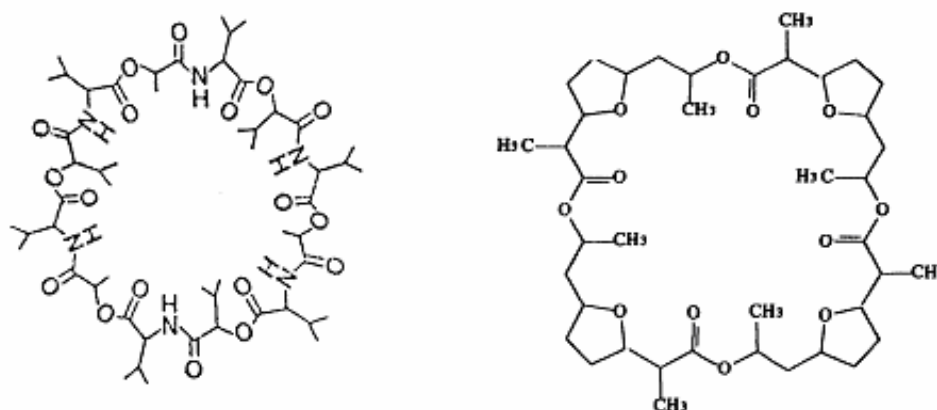


Figura I.3. Estructuras de la valinomicina y la neonactina.

La valinomicina demostró su capacidad para reconocer y transportar exclusivamente al K^+ de entre los distintos cationes biológicos. Al mismo tiempo, su implantación en un ESI daba una buena respuesta potenciométrica con la que se podía cuantificar este ion en una disolución acuosa. El electrodo de valinomicina fue el paradigma de los sensores químicos. Desde entonces, muchas investigaciones han estado dirigidas a la preparación de portadores moleculares que sean eléctricamente neutros, posean cierto carácter lipofílico y

tengan capacidad para formar un enlace selectivo y reversible con diferentes iones metálicos [18].

Mejorar o copiar un compuesto natural resulta una tarea muy difícil y buena muestra de ello son los numerosos ionóforos que han sido ensayados (éteres corona, podandos, criptandos, calixarenos y hemiesferandos), de los cuales sólo un número reducido han resultado efectivos y muy pocos han extendido su uso al campo comercial [3]. Otros compuestos orgánicos no cíclicos y más simples (mono y bifuncionales) han atraído la atención a este campo, teniendo en cuenta que no sólo las cuestiones de la estructura molecular de la sustancia reconocedora determinan la selectividad y la efectividad de un sensor químico.

En la figura 1.4 se resumen algunas de las más importantes familias de reconocedores, principalmente de iones, y se simula la forma en que estas moléculas se acomplejan con el ion y se reordenan para “cumplir” con el *principio de complementariedad*.

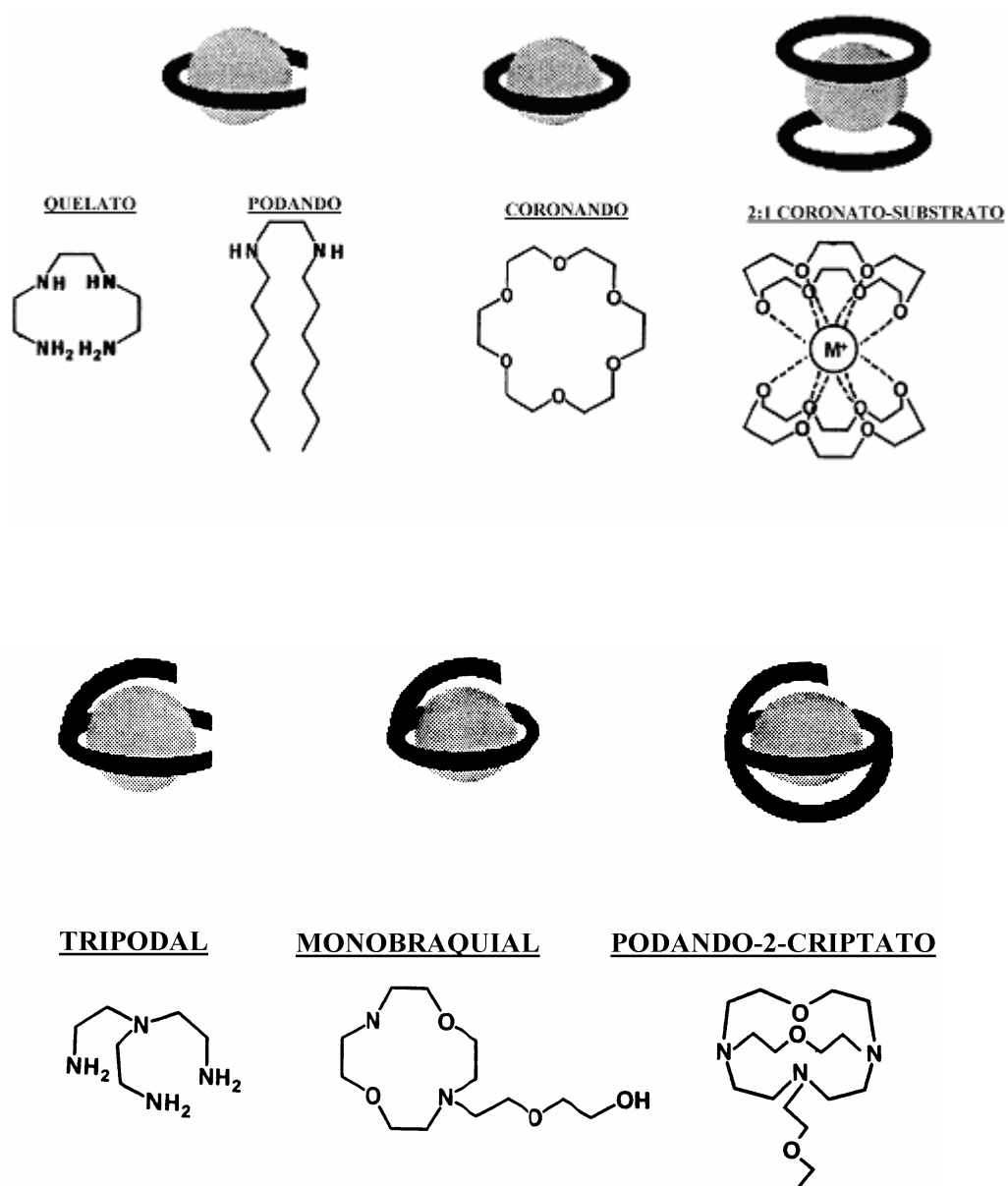
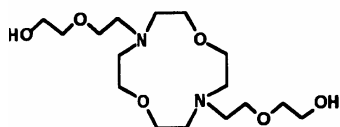


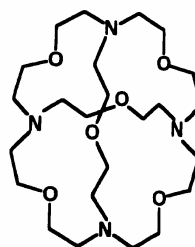
Figura I.4. Familias de ionóforos.



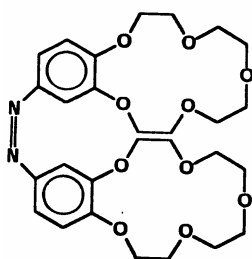
PORANDO CORONANDO
BIBRANQUIAL



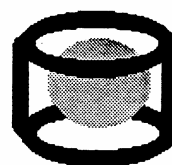
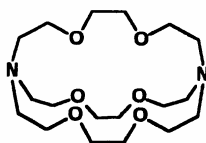
2-CRIPTANDO
ESFERICO



BIS-CORONANDO



CRIPTANDO



3-CRIPTANDO LATERAL

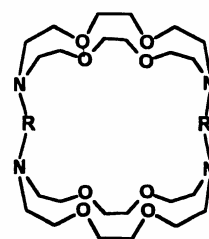


Figura I.4. Familias de ionóforos (cont.).

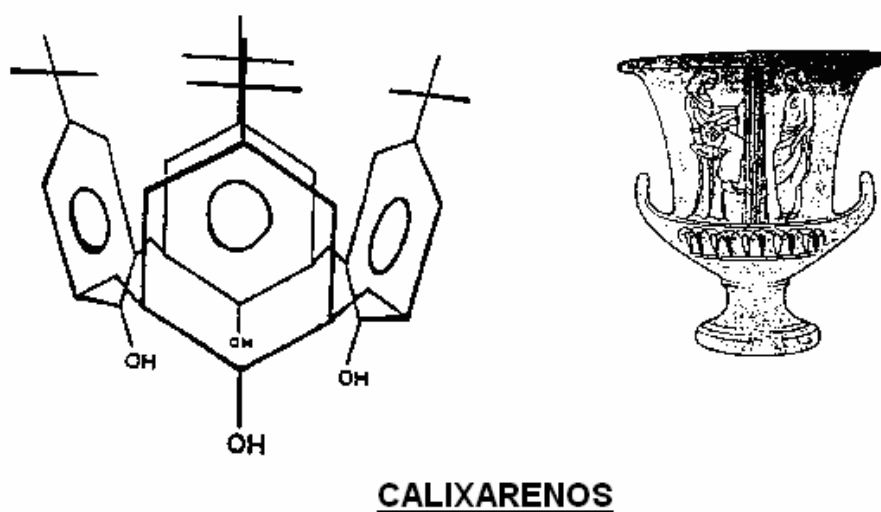


Figura I.4. Familias de Ionóforos (final).

DETECCIÓN ELECTROQUÍMICA

Técnicas de detección electroquímica

La electroquímica ofrece un amplio espectro de métodos que pueden usarse para las medidas discretas o continuas en sistemas estacionarios y de flujo.

La potenciometría se basa en la medida de la diferencia de potencial entre dos electrodos en condiciones de intensidad de corriente constante (generalmente cero) en función

de los componentes del sistema. Se distinguen diversos tipos de medida correspondientes a electrodos redox, electrodos de vidrio y electrodos selectivos de iones.

En polarografía y voltamperometría la intensidad de corriente se mide como una función del potencial aplicado. La polarografía se distingue por emplear un electrodo cuya superficie se renueva en el transcurso de la medida, como es el electrodo de gotas de mercurio. La forma más usual de medida en sistemas de flujo es la amperometría, en la que la corriente límite se mide a potencial constante del electrodo.

Excelentes estudios generales sobre métodos experimentales electroquímicos se pueden encontrar en el texto de Delahay [19] y los tratamientos modernos en Bard y Faulkner [20], Galus [21], Kissinger y Heineman [22] y Wang [23].

ELECTRODOS SELECTIVOS DE IONES (ESIs)

En 1930 aparecen los electrodos de vidrio para la medición del pH, los cuales han tenido un significativo efecto en el desarrollo de los sensores, además de sus aplicaciones en química analítica [24]. Los sensores químicos propiamente dichos se desarrollan a partir de 1961 cuando se informan los de membrana líquida y PVC membrana [25]. En 1966 se describen los ESIs de fluoruro de calcio, plata y sulfuros de iones [3,26]. En 1967 se publica el de ion potasio [9].

Los ESIs son un tipo de sensor electroquímico basados en membranas permeoselectivas. Estas membranas son capas continuas que separan dos fases distintas, responsables de la respuesta de potencial y de la selectividad del electrodo. El esquema del electrodo se muestra en la figura I.5. Estos dispositivos han sido ampliamente desarrollados a lo largo de los años [26-28]. Actualmente, la potenciometría directa permite la determinación selectiva de varios cationes y aniones [29-31].

En los últimos veinte años se han publicado miles de trabajos sobre los ESIs [32]. Este espectacular desarrollo se ha debido a necesidades medioambientales, tecnológicas y económicas. Actualmente se aprecia una tendencia a incorporar los ESIs a circuitos integrados ISFET (transistores de efecto de campo selectivos a iones) y CHEMFET (transistores de efecto de campo sensibilizados químicamente), así como a las técnicas de análisis de inyección en flujo (FIA) y secuencial (SIA) desde el punto de vista analítico [24,26, 33-35].

La selectividad de la membrana está determinada por su composición y tipo, así como por la movilidad iónica. También influyen las propiedades físico-químicas de los grupos intercambiadores de iones, los cuales pueden ser fijos (formando parte de la matriz) o móviles (confinados en el espacio de la membrana) [36]. Por ello, los aspectos estructurales deben interpretarse como una condición necesaria pero no suficiente, ya que existen requerimientos termodinámicos y cinéticos dentro de la membrana y fenómenos interfaciales en su interacción con la disolución a medir.

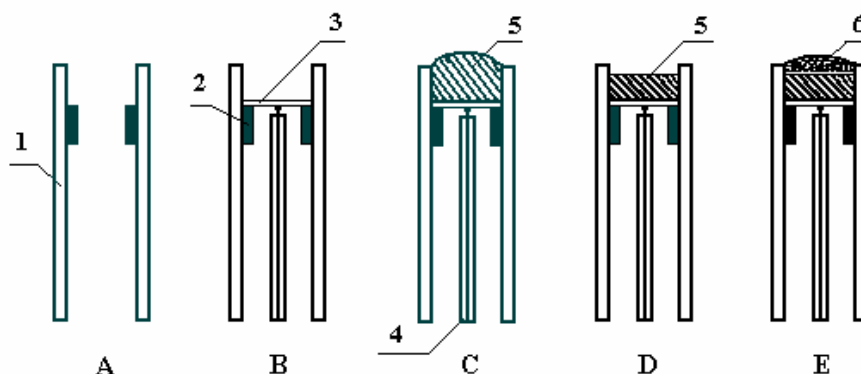


Figura I.5. Proceso de construcción de los electrodos. (1) Tubo de polimetacrilato de metilo. (2) Anillo de PVC flexible. (3) Lámina de Cu. (4) Cable blindado. (5) Soporte epoxi-conductor. (6) Membrana sensora.

Electrodos de portador móvil neutro [37,38]

Los ESIs basados en membranas líquidas de portador móvil neutro forman parte de los sensores de estado sólido de naturaleza potenciométrica. Su respuesta se fundamenta en la ecuación de Nernst [39], que describe el cambio de potencial a corriente nula debido a la variación de la actividad en la disolución de trabajo de una especie iónica a la cual es selectiva.

La membrana líquida de estos electrodos constituye una fase orgánica que actúa como barrera permeoselectiva. El portador neutro tiene la capacidad de extraer iones

selectivamente, desde la disolución acuosa hasta la fase membrana. La membrana líquida de estos electrodos está constituida básicamente por tres componentes: el portador, el disolvente mediador o plastificante y la matriz. El más importante de ellos es el portador neutro, denominado comúnmente ionóforo, que es el responsable de la respuesta selectiva del electrodo. El disolvente o mediador permite la movilidad iónica y la matriz suele ser de naturaleza polimérica. Ambos influyen también en las propiedades de la membrana [40-43].

Propiedades físico-químicas de los portadores neutros [44]

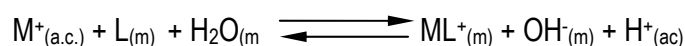
Los portadores neutros deben reunir los siguientes requisitos:

1) Permeoselectividad

La permeoselectividad no es más que la exclusión de los contraiones en la membrana. Un comportamiento permeoselectivo de un portador se comprueba por una respuesta nernstiana (linealidad de E vs $\log a[M^+]$) del electrodo. Así, al observarse este comportamiento experimental, se puede asumir que los aniones de la muestra no son transportados junto a los cationes a través de la membrana selectiva.

El mecanismo de permeoselectividad ha sido discutido extensamente, y sugiere que los contraiones de los cationes que se encuentran formando el complejo en la membrana provienen de la fase acuosa en contacto con la misma. Los grupos aniónicos del tipo OH^- , son generados a partir de los *cúmulos* de agua presentes en la membrana, que son los responsables de la electroneutralidad.

El mecanismo puede plantearse de la siguiente manera:



Donde L (ionóforo) induce la reacción de intercambio del ion M^{+} en el sistema de dos fases: Membrana(m)/ Disolución(ac).

2) Lipofilidad

Un ionóforo muy poco lipofílico no es útil desde el punto de vista de la selectividad. La exudación rápida del ionóforo de la fase membrana a la disolución acuosa, provocaría la pérdida de las características de respuesta del electrodo. Por otra parte, los portadores extremadamente lipofílicos pueden provocar limitaciones en cuanto a la cinética de transferencia de iones entre la fase acuosa y la membrana, lo cual puede afectar el comportamiento del mismo.

3) Cinética de intercambio

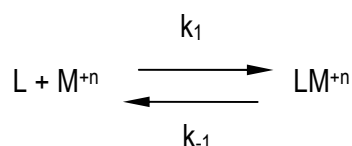
Los pequeños tiempos de respuesta (milisegundos) requeridos en los electrodos de membrana líquida, sólo pueden ser conservados si las velocidades de los procesos determinantes que ocurren dentro del sistema de dos fases, muestra/membrana, son apropiadas. La complejación y la desacomplejación, así como los procesos de difusión, contribuyen considerablemente en la dinámica de los electrodos. Mediante la selección apropiada de la estructura del portador y de la composición de la membrana se puede optimizar la cinética de cada proceso individual.

Selectividad de la membrana

Se han realizado numerosos ensayos con el fin de conocer con más precisión el mecanismo que rige el reconocimiento selectivo de un sustrato iónico por medio de un receptor sintético que forma parte de la membrana líquida. En la literatura [3] se discuten los aspectos más importantes relacionados con la selectividad de la membrana de los sensores químicos, entre los que se incluyen:

1) La selectividad de los ligandos en sí mismos y la estabilidad de los complejos que éstos forman, usualmente establecidos en una fase única dentro de la membrana.

La selectividad que manifiesta un ligando en una fase simple ante una mezcla de algunos cationes del mismo tipo y carga (Li(I) , Na(I) , K(I) , Rb(I) , Cs(I)) es gobernada por factores cinéticos y termodinámicos [24,29,31] que involucran la formación del complejo. Para los ligandos portadores (L) y los cationes metálicos (M) estudiados, la formación del complejo puede producirse de manera aproximada como:



La selectividad de L ante dos cationes M^+ y M'^+ puede ser expresada en función de las constantes de equilibrio relativas según la siguiente ecuación:

$$\log K_S = \log K_M - \log K_{M'}$$

donde: K_s : Constante de selectividad.

K_M y K_M' : Constantes de estabilidad de cada ion.

2.- La solubilidad del ligando en ambas fases: la disolución acuosa y la membrana del dispositivo selector de iones.

En este aspecto es fundamental la ley del reparto del ionóforo entre ambas fases, aunque también influye la compatibilidad del mismo, libre o complejoado, con los materiales de la membrana.

$$K(\text{reparto}) = \frac{S(\text{membrana})}{S(\text{disolución})} \geq 10$$

Es por ese motivo que la composición de la membrana (65% del mediador, 33% PVC) es deliberadamente lipofílica, para garantizar esta condición y evitar el escape del ionóforo presente hacia el medio acuoso.

ELECTRODOS DE PASTA DE CARBONO

El electrodo de pasta de carbono, que se muestra en la figura I.6, fue introducido por Adams [45]. Consiste generalmente en un hueco de teflón dentro del cual se inserta un contacto eléctrico de platino, cobre, acero o grafito. El hueco de teflón puede estar montado al final de un tubo de vidrio o consistir simplemente en una cavidad practicada en un cilindro de teflón. El hueco se llena con una pasta formada por mezcla física de grafito finamente dividido y un disolvente líquido adecuado. El disolvente debe poseer una baja volatilidad, pureza respecto a

impurezas electroactivas y una muy baja solubilidad en el medio a emplear. Generalmente se emplea bromoformo, α -bromonaftaleno o aceite mineral (nujol). La elección del grafito a utilizar no debe ser un parámetro crítico, aunque los de tipo arenoso no deben emplearse por presentar una superficie rugosa [20]. En la bibliografía se describen otras pastas y métodos de preparación [46-51].

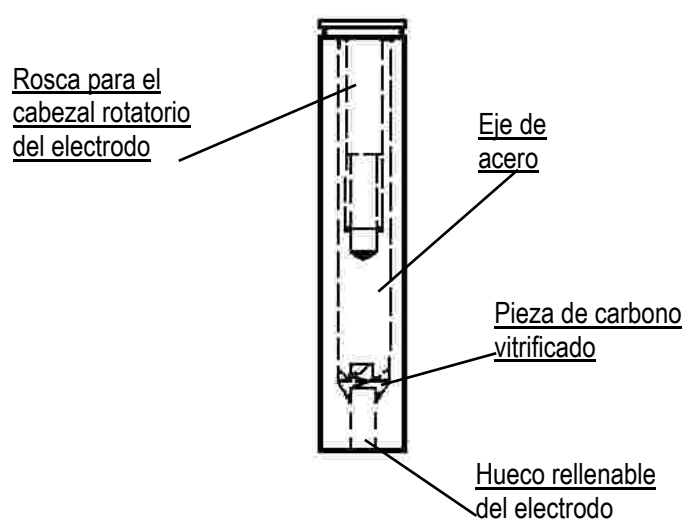


Figura I.6. Representación esquemática de un electrodo sólido de teflón con hueco rellenable.

Tanto la preparación de los electrodos de pasta de carbono como la renovación efectiva y rápida de su superficie son bastante sencillas. Estos electrodos exhiben la relación señal ruido

más favorable en disoluciones acuosas, llegando a límites de detección muy bajos, aunque las reacciones sobre la pasta son generalmente más lentas que sobre metales nobles bien pulidos o carbono vitrificado [52]. Al parecer esto se debe al hecho de que los electrodos de pasta funcionan realmente como un conjunto de microelectrodos. Además de estas ventajas, la pasta de carbono puede modificarse con relativa facilidad con una gran variedad de modificantes [53, 54].

Sin embargo, los electrodos de pasta de carbono clásicos, preparados por homogeneización de grafito finamente dividido en nujol o α -bromonaftaleno [52,55], tienen ciertas desventajas. Es difícil asegurar que la superficie del electrodo sea suficientemente plana y regular. La corriente residual catódica es alta, ya que se reducen las trazas de oxígeno adsorbidas sobre el electrodo y adsorbidas en la pasta. Los disolventes orgánicos no deben estar presentes ya que disuelven al disolvente de la pasta; incluso en disoluciones acuosas la pérdida de disolvente limita el tiempo de vida de la pasta a un máximo de unos pocos días. Las pastas no son excesivamente resistentes a daños mecánicos y los valores absolutos de las señales no siempre son reproducibles después del reemplazo de las mismas, por lo que a veces es necesaria una recalibración. Pese a todo, los valores de la corriente se estabilizan muy rápidamente después de un cambio en el potencial.

Para mantener las ventajas de los electrodos de pasta de carbono y eliminar sus inconvenientes, se han estudiado ampliamente unos electrodos de carbono compuestos. Estos electrodos son mecánicamente fuertes, pueden ser pulimentados, resisten muchos disolventes orgánicos y tienen un mayor tiempo de vida que los electrodos clásicos de pasta [56-60]. Se han descrito varios tipos, y su aplicabilidad depende en un grado considerable de la composición de

la disolución y del tipo de analito. Se han obtenido buenos resultados usando carbono finamente dividido mezclado con ceras de alto peso molecular [57,61], polietileno [62], polipropileno [63], cloruro de polivinilo [58], etc. Materiales como teflón y gomas de silicona se han descrito también [56,60], aunque presentan en principio baja sensibilidad.

Se han utilizado electrodos modificados de pasta de carbono para la preconcentración y separación directa de analitos desde ciertas matrices [64-68]. Siguiendo la línea de diversos grupos en el empleo de electrodos de película de arcillas [69,70] y zeolitas [71,72], se ha descrito el empleo de adsorbentes similares como modificantes para las pastas de carbono. En estos electrodos, preparados por mezcla física de la pasta de carbono y distintas proporciones de modificador, se han empleado adsorbentes como bentonita [73,74], zeolita [75], sepiolita [74,76,77] o hectorita [74]. Más recientemente, se describen electrodos de pasta de carbono modificados con sílica porosa [78-80] y bismuto [81].

TÉCNICAS VOLTAMPEROMÉTRICAS

Entre los métodos con sensibilidad adecuada más utilizados para la determinación de trazas de metales pesados se encuentran la absorción atómica, la espectrometría de emisión atómica y la de masas acoplada a espectrometría de plasma (ICP) [82,83]. Sin embargo, estas técnicas presentan algunas desventajas como la complejidad de las operaciones, el alto costo de los aparatos y su mantenimiento, así como la necesidad de condiciones experimentales muy bien controladas.

Los métodos electroquímicos constituyen una de las técnicas más favorables para la determinación de iones de metales pesados debido a su bajo costo y elevada sensibilidad.

La voltamperometría engloba un conjunto de métodos electroanalíticos que fueron desarrollados a partir de la polarografía. En realidad, la voltamperometría supuso la respuesta a los múltiples problemas que planteaba el uso de las técnicas polarográficas en cuanto a sensibilidad y selectividad.

La voltamperometría se aplica en diversos campos, tal como el análisis de procesos de oxidación y reducción, procesos de adsorción sobre superficies, mecanismos de transferencia de electrones en superficies de electrodos químicamente modificados [84], etc.

La voltamperometría se basa en aplicar una señal de excitación a un electrodo de trabajo situado en una celda electroquímica que contiene un medio electrolítico. Dicha señal es, sencillamente, un potencial variable y la respuesta del electrodo ante esta excitación es una intensidad de corriente determinada. En función del tipo de señal de excitación, se originan las diferentes técnicas voltamperométricas.

En la actualidad, las técnicas voltamperométricas utilizan un sistema de tres electrodos, que se sumergen en un electrolito soporte situado en la celda electroquímica. Dicho electrolito contendrá la especie que se pretenda analizar y tiene la misión de evitar la

migración de ésta debida al campo eléctrico. La principal característica del *electrodo de trabajo* es que su potencial se hace variar con el tiempo, por lo tanto, debe ser fácilmente polarizable. Existe también el *electrodo de referencia*, cuyo potencial es constante durante la medición. Por último, se tiene el *electrodo auxiliar* o *contraelectrodo* (que suele ser de platino), cuya función es conducir la electricidad desde la fuente que la produce hasta el electrodo de trabajo a través de la disolución.

Los sensores electroquímicos basados en la voltamperometría de redisolución constituyen una técnica poderosa para la determinación de concentraciones de metales pesados en agua. Estos sensores son usualmente sensibles, compactos, de bajo costo, de fácil construcción y requieren de un pretratamiento mínimo (o ninguno) previo al análisis [23,85-88].

La voltamperometría de redisolución para trazas de iones metálicos consiste usualmente en la preconcentración de los iones metálicos en la superficie del electrodo, seguida de una cuantificación de las especies acumuladas mediante métodos voltamperométricos. Durante décadas se utilizó la preconcentración de especies metálicas en electrodos de gota o de película de mercurio. Sin embargo, este tipo de electrodos tienen la desventaja de ser inestables mecánicamente durante varios pasos del proceso de medición, por lo que son menos apropiados que los sensores de estado sólido en las aplicaciones de rutina [89,90]. Además, los electrodos basados en mercurio tienen el inconveniente de su elevada toxicidad.

Voltamperometría de impulso diferencial

En general, las técnicas voltamperométricas de impulsos fueron ideadas con el propósito de corregir los inconvenientes de la polarografía de corriente continua clásica. La primera en desarrollarse fue la polarografía de impulso diferencial y, gracias a ella, se vencieron las deficiencias derivadas del uso del electrodo de gotas de mercurio. Así, con dicha técnica sólo se registraban datos de intensidad al final de la vida de la gota y, aplicando impulsos de potencial, se maximizó dicha intensidad. Igualmente, se logró hacer despreciable la corriente de carga y se restó la mayor parte de la corriente del fondo. Con tales avances, se consiguió disminuir considerablemente el límite de detección y mejorar la presentación de los datos.

Por otro lado, más adelante, se descubrió que tales mejoras no sólo eran aplicables al electrodo de gotas de mercurio, sino también a electrodos sólidos y electrodos de película de mercurio, y de esa manera surgió la voltamperometría de impulso diferencial, cuyas características se describen a continuación.

Para entender bien la descripción, ésta se hará tomando como base la figura I.7. La técnica consiste en aplicar (superponer) un impulso de potencial constante (ΔE_p) de duración t_p (s) al final de cada escalón de altura (ΔE_s) y duración T (s) de una escalera de potencial. El hecho de aplicar una escalera de potencial en lugar de una rampa se debe al advenimiento de la aplicación digital a los experimentos electroquímicos, ya que con ello no es posible generar una rampa ideal de potencial y, en consecuencia, se realiza una aproximación a ella generando series de pequeños pasos de potencial. Sin embargo, dicha aproximación tiene la

ventaja de aportar mejoras considerables gracias a que este muestreo de intensidad de corriente se realiza al final de cada paso o escalón, cuando ha desaparecido la carga no faradaica (por tanto, solo debería existir corriente faradaica). Se registran los valores de intensidad de corriente en dos puntos: justo antes de aplicar el impulso de potencial (S_1) y justo al final de éste (S_2).

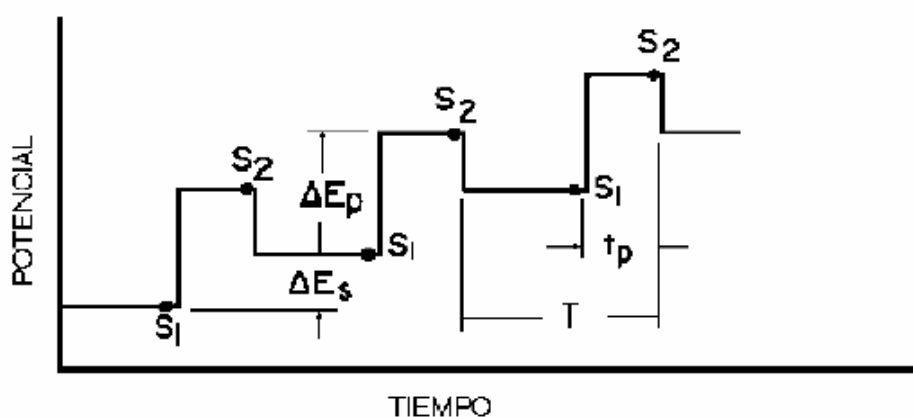


Figura I.7. Señal de excitación en voltamperometría de impulso diferencial.

Cuando se persiguen fines analíticos, la amplitud del impulso suele aumentarse hasta 100 mV. Valores mayores de este parámetro proporcionan intensidades de corriente mayores, pero también originan pérdidas de resolución y aumento de la corriente de carga;

normalmente, se prefiere aplicar valores de cómo máximo 100 mV ya que se consigue un buen compromiso entre tales efectos [46,91].

Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica se basa en hacer que el potencial de trabajo oscile entre dos valores fijados, de un mínimo a un máximo en un tiempo determinado, creciendo linealmente, y descendiendo después de nuevo hacia el valor mínimo, en el mismo tiempo. La secuencia mínimo-máximo-mínimo constituye un *ciclo* (figura 1.8).

La parte del ciclo en la que el potencial va creciendo en sentido positivo se denomina *barrido positivo, de oxidación o anódico*; el semiciclo en el cual el potencial va decreciendo se denomina *barrido negativo, de reducción o catódico*.

El perfil de barrido suele definirse en función del par redox de interés en el experimento. Las medidas de intensidad de corriente se realizan durante todo el ciclo y su representación frente al potencial aplicado da lugar a un gráfico llamado *voltamperograma cíclico* (figura 1.9). Las medidas de intensidad de pico anódico y catódico suelen realizarse extrapolando la línea base de cada semiciclo justo antes de que comience a surgir cada pico, por lo que constituye el principal inconveniente de la voltamperometría cíclica porque no siempre se consiguen valores fiables de intensidad.

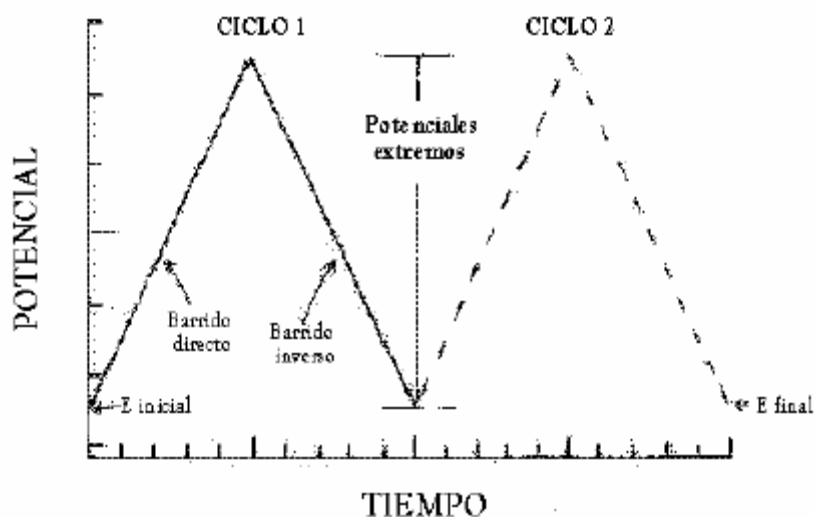


Figura I.8. Señal de excitación potencial-tiempo en voltamperometría cíclica.

Con respecto a las aplicaciones, suele ser la primera técnica que se emplea cuando se pretende realizar un estudio electroquímico. Esto es debido a que se trata, probablemente, de la técnica electroquímica más versátil y efectiva para estudiar mecanismos de sistemas redox. Permite efectuar un barrido de potencial y localizar rápidamente la presencia de algún par redox en el medio electrolítico. Una vez encontrado, podemos caracterizar este par redox mediante los potenciales de pico del voltamperograma y también el análisis de los posibles cambios originados al variar la velocidad de barrido del potencial. Es, pues, útil a la hora de estudiar sistemas electroquímicos reversibles, es decir, aquellos en los que ambas especies del par redox intercambian electrones con el electrodo rápidamente.

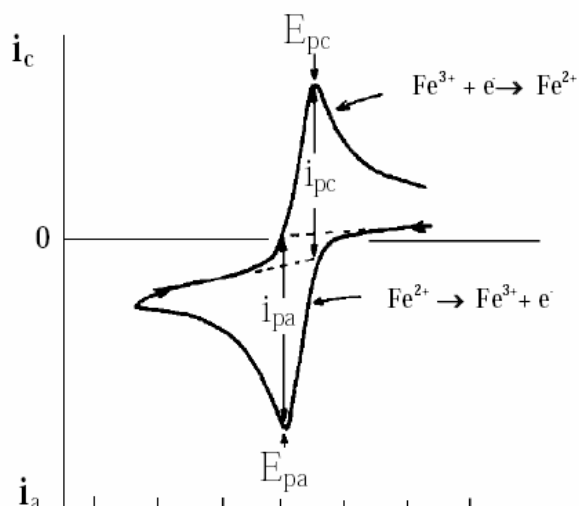


Figura I.9. Voltamperograma cíclico de Fe^{2+} en H_2SO_4 1M.

Para evaluar el comportamiento electroquímico de un electrodo en desarrollo, es también frecuente comenzar utilizando la técnica que comentamos porque, mediante ella, es posible conocer el rango de campo de electroactividad que puede abarcar el electrodo y la intensidad de corriente no faradaica o de carga que proporciona en un determinado medio electrolítico (en ausencia de especies). La voltamperometría cíclica es, junto con otras técnicas voltamperométricas, una herramienta importante para realizar, por ejemplo, el estudio de un electrodo químicamente modificado [92].

IONÓFOROS PARA SENSORES DE Pb(II), Cd(II) Y Hg(II)

La polución producida por el plomo, el cadmio y el mercurio es uno de los problemas ambientales más serios, debido a su estabilidad en los sitios contaminados y a la complejidad del mecanismo de toxicidad biológica. Una vez adsorbidos, estos metales se pueden acumular en el cuerpo y constituir una grave amenaza para la salud humana [93-95].

Los resultados obtenidos con los sensores de iones de estos metales pesados son escasos. Es por ello que el diseño de nuevos y cada vez más variados ionóforos experimenta un gran auge [32].

Algunos de los ionóforos utilizados en ESIs de Pb(II) se muestran en la figura I.10. Tres de ellos son comerciales (Pb-1, Pb-2 y Pb-3) [96-98]. Entre los más conocidos se encuentran los basados en 3,6-dioxaoctanodiamida (Pb-1) y dioxaoctanoditioamida (Pb-2) N,N,N',N'-tetraalquil sustituidas.

Algunos ligandos con átomos de azufre se han estudiado con el objetivo de desarrollar materiales sensores a iones Pb(II) y Cd(II). La presencia del átomo de azufre supone una ventaja frente a metales alcalinos y alcalinotérreos, ya que la coordinación preferente del Pb(II) supera la de estos metales. Pero en lo que respecta a metales de transición, este hecho constituye una limitante, debido a que en algunos casos la capacidad

de coordinación es muy similar. El metilenbis(N,N-diisobutilditiocarbamato) (Pb-3) ha sido uno de los compuestos estudiados [98].

También, han sido empleados como portadores neutros una gran variedad de diamidas de dibenzopoliéteres acíclicos (Pb-4) [32]. Estos ionóforos han presentado buenas características de respuesta y alta selectividad al plomo frente al Cu(II), Fe(II) y Ni(II).

En la figura I.11 aparecen los más importantes ionóforos para ISEs de Cd(II) informados [32]. Los ISEs basados en 3,6-dioxaoctanoditioamida (Cd-1) brindan una buena selectividad del Cd(II) frente a todos los metales alcalinos y los alcalinotérreos, pero se envenenan en presencia de Cu(II), Pd(II), Pt(II), Ag(I) y Hg(II). Los últimos dos iones inducen incluso la descomposición del ionóforo. Este es, sin embargo, el único ionóforo comercial para Cd(II) reconocido hasta el momento y se comercializa con un elevadísimo precio por la firma Fluka.

Se han informado también ionóforos basados en 2,2'-bipiridinas lipofílicas (Cd-2), con una muy buena selectividad para el Cd(II) frente al Co(II) y el Ni(II), aunque con fuertes interferencias del Cu(II) y el Zn(II). Sin embargo, el uso de calix[4]arenditioamidas (Cd-3) ofrece una mejor respuesta ante el Cd(II) en presencia del Cu(II).

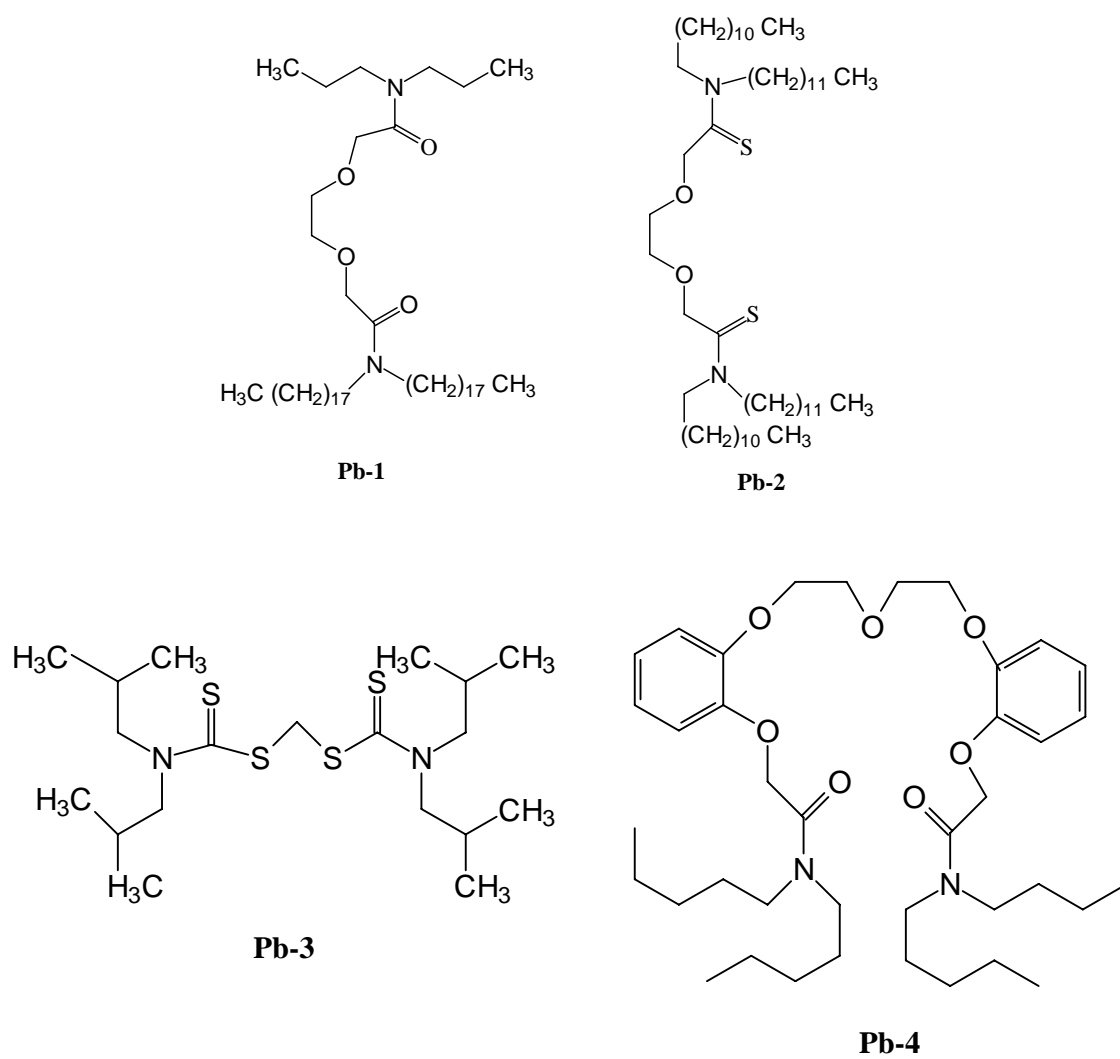
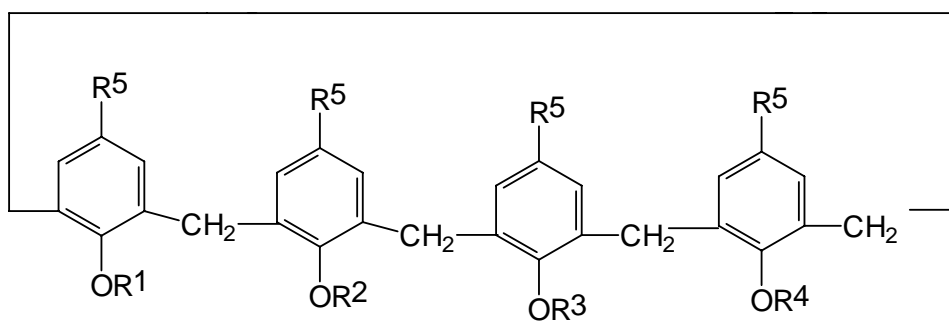
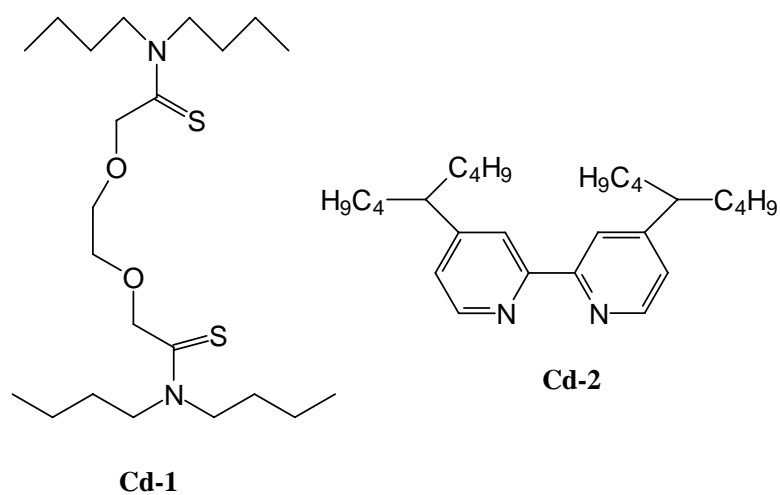


Figura I.10. Ionóforos para Pb(II).



$R^1, R^2 = \text{OCH}_2\text{C}(\text{S})\text{N}(\text{CH}_3)_2$; $R^3, R^4 = \text{OH}$; $R^5 = \text{terbutilo}$

Cd-3

Figura I.11. Ionóforos para Cd(II).

Se han descrito varios ISEs para Hg (II) basados en agentes quelatantes conocidos para su detección (figura I.12), pero presentan una gran cantidad de interferencias, principalmente iones de metales de transición. Los mejores resultados en cuanto a su selectividad se obtuvieron en el caso de la N-(tiofosforil)-tiobenzamida (Hg-1), ya que presenta una mejor discriminación para la mayoría de estos iones, aunque el ion Ag(I) interfiere apreciablemente [32].

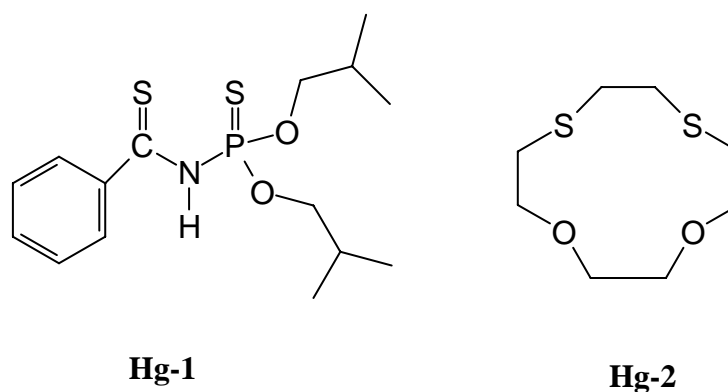


Figura I.12. Ionóforos para Hg(II).

Vale la pena mencionar la buena discriminación respecto al Fe(III) obtenida con un ionóforo bastante simple como el 1,4-ditio-12-corona-4 (Hg-2) [32], así como una mejoría en la selectividad respecto a la Ag(I). Sin embargo, estos buenos resultados obtenidos con disoluciones de Hg(NO₃)₂ quedan anulados en presencia del correspondiente cloruro, lo que invalida su aplicación.

También se describe el uso de algunos sulfóxidos [32] como una nueva e interesante clase de ionóforos para Hg(II).

Es importante señalar que ninguno de los ionóforos para Hg(II) informados posee la sensibilidad y la selectividad necesarias para su utilización comercial y no se ofertan en el mercado.

Los resultados obtenidos en la literatura para los sensores de iones de metales pesados desarrollados hasta el momento no han sido, de forma general, lo suficientemente satisfactorios. Sus principales limitaciones radican en su baja selectividad y altos límites de detección.

El aspecto estructural de los ionóforos ha sido estudiado a profundidad. Sin embargo, este enfoque no es suficiente para explicar el comportamiento de estas sustancias dentro de un sensor. Será necesario abordar este tema teniendo en cuenta aspectos de la ciencia de materiales (difusión, microestructuras, fenómenos interfaciales), así como los parámetros químico-físicos (movilidad iónica, equilibrios de solubilidad, estabilidad relativa del aducto formado en ambas fases, velocidad de intercambio) que intervienen en el funcionamiento del sensor.

ELECTRODOS DE PASTA DE CARBONO MODIFICADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE Cd(II)

El cadmio es uno de los metales pesados más tóxicos y de primer interés medioambiental y de salud. Esto se evidencia en su incorporación dentro de las prioridades iniciales de la lista roja del Reino Unido y de otras similares de “metales prioritarios” que se han establecido de acuerdo al peligro potencial para la salud humana [99,100]. El máximo consumo diario de cadmio tolerable establecido por la FAO (*Food and Agriculture Organization*) a partir de todas las superficies (alimentos, agua, aire) es de 1.0-1.2 μg por kilogramo de masa corporal [101]. Por tanto, es esencial el desarrollo de métodos analíticos simples, rápidos y con suficiente sensibilidad para la determinación precisa en tiempo real de cadmio a niveles de trazas.

El número de electrodos de pasta de carbono informado para la determinación voltamperométrica de cadmio es pequeño con resultados de alcance parcial en cuanto a sensibilidad, reproducibilidad, tiempos de análisis y simplicidad en la preparación de los electrodos. Estos son electrodos de pasta de carbono modificados con resina de intercambio iónico (Dowex 50W-X8) [102], resina quelatante Amberlite IRC 718 [103], zeolita [104], tributil fosfato [105], ácido N-p-clorofenilcinamohidroxámico [106], diacetildioxima [107], sílicas porosas [79,80] y bismuto [81].

TIOUREAS EN LA QUÍMICA ANALÍTICA

La literatura sobre la tiourea y sus derivados es voluminosa. Comercialmente, las tioureas han sido empleadas en ramas tan diversas como la fotografía, la agricultura y la medicina, así como en las industrias del plástico y de textiles.

La tiourea y sus derivados han jugado un importante papel en el desarrollo de la química de coordinación de los metales de transición. Particularmente en el caso de los metales del grupo del platino, las tioureas se han empleado en la hidrometalurgia de estos metales y en su separación selectiva [108,109], así como en el enriquecimiento de trazas y en la separación cromatográfica de los mismos [110].

En la literatura se describe también la síntesis y caracterización de un gran número de resinas complejantes, basadas en tioureas, para la separación y la recuperación de mercurio en soluciones acuosas. Así, Muhammed [111-113] ha empleado con éxito resinas basadas en nonil y dodeciltioureas para la extracción selectiva de oro, plata y mercurio.

También se conocen numerosos métodos [114-116] basados en tioureas para la separación extractiva de mercurio, cadmio y zinc, ya que estos metales suelen coexistir en varias matrices y constituyen interferencias entre sí. Se informan, además, estudios sobre la utilización de butilderivados de la benzoiltiourea para la extracción de plata [117].

En la última década, se ha prestado una gran atención al desarrollo de sensores ópticos para iones de metales pesados. Con este fin, se han inmovilizado ligandos fluorescentes en membranas de intercambio iónico y otras fases estacionarias [118,119]. Se informan varios ligandos fluorescentes derivados de la tiourea [120-122]. Uno de los más interesantes lo constituye la 1-dansil-3-etiltiourea (figura I.13).

Schuster [123] estudió la formación de quelatos fluorescentes entre este ligando y un gran número de metales pesados (Hg(II), Cr(III), Pb(II), As(III), Se(IV), Te(IV), Cu(II), Cd(II), Ni(II), Co(II) y Zn(II)), así como la influencia del pH sobre la luminiscencia de estos compuestos.

El empleo de derivados de tiourea (1-furoiltioureas) como ionóforos en el desarrollo de electrodos selectivos de iones de metales pesados se informó por primera vez en el ya inexistente grupo de "Sensores y Reconocimiento Molecular", del Instituto de Materiales y Reactivos, de la Universidad de La Habana [124-129]. Se logró obtener un ISE para Pb(II) con muy buena sensibilidad y con interferencias apreciables sólo para Hg(II) y Cu(II). Además, con una sensibilidad comparable a la de los ionóforos comerciales y un tiempo de vida de hasta seis meses.

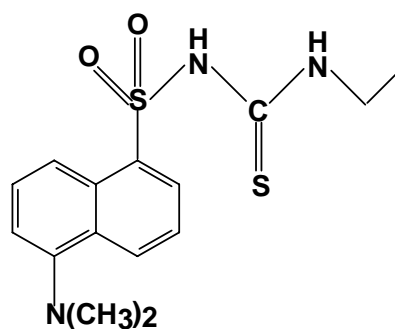


Figura I.13. Estructura de la 1-dansil-3-etiltiourea.

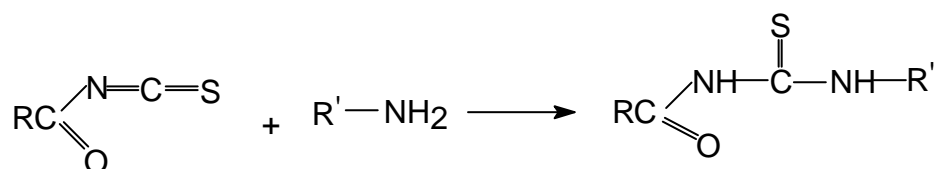
Las tioureas, al contener un átomo de azufre dador en su estructura, coordinan preferentemente con los metales de transición y los metales pesados. En dependencia de los grupos presentes, las tioureas tendrán diferente comportamiento ante la formación de complejos con los iones de estos metales, debido a la variación de los efectos estéricos y electrónicos en el entorno del grupo tiocarbonilo. Las tioureas presentan la ventaja de ser compuestos de fácil obtención y de gran estabilidad química.

Los prometedores resultados obtenidos con este tipo de sensor potenciométrico fueron los antecedentes que nos hicieron pensar en la posibilidad de ampliar el uso de las 1-furoiltioureas como complejantes incorporados en electrodos de pasta de carbono, aprovechando la experiencia que posee en este campo el grupo de "Instrumentación y Ciencias Ambientales" del departamento de Química Analítica de la Universidad de Cádiz [130-136].

El análisis de metales mediante la incorporación de complejantes a electrodos de pasta de carbono (CPE), constituye aún un campo de grandes posibilidades de estudio. El empleo de derivados de tiourea para estos fines es escaso. Lubert describe el estudio de la preconcentración y el comportamiento electroquímico de los iones Ag(I) sobre CPE modificado con N-benzoil-N',N'-di-i-butiltiourea, así como las reacciones de electrodo para el Pd(II) en CPE carbono modificado con derivados de N-benzoiltiourea en disoluciones de cloruro [137,138]. También se han llevado a cabo estudios del efecto de la tiourea en la electroreducción de iones In(III) en ácido perclórico [139].

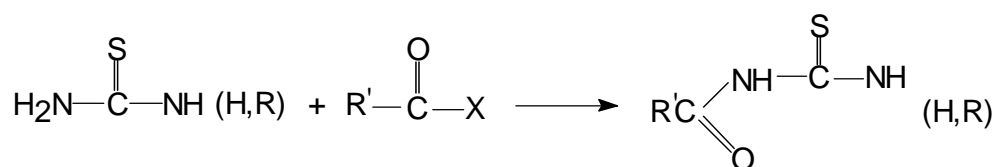
PRINCIPALES MÉTODOS DE SÍNTESIS DE ACILTIOUREAS

El método de síntesis más común para la obtención de aciltioureas consiste en la reacción de acilisotiocianatos con aminas [140-143]. La reacción es bastante sencilla, y las aminas pueden ser primarias o secundarias, con radicales alifáticos, aromáticos, alicíclicos o heterocíclicos. Esta reacción se favorece con el uso de disolventes polares y con el aumento de la nucleofilidad de la amina, y en general, los acilisotiocianatos son más reactivos que sus análogos alquil y arilisotiocianatos.



En la literatura se ha descrito la síntesis de 1-benzoil y 1-furoil-3-feniltioureas, sustituidas tanto en el anillo furánico como en el bencénico [144].

Además del método descrito anteriormente, las aciltioureas pueden obtenerse por acilación de la tiourea [142,143]. Los agentes acilantes más utilizados son los haluros de ácido, los ésteres, los ácidos orgánicos y los anhídridos.



Por esta vía se han sintetizado aciltioureas derivadas de ácidos alifáticos hasta de once átomos de carbono [145].

PROPIEDADES ESPECTROSCÓPICAS DE LAS ACILTIOUREAS

Espectroscopías de absorción IR y RAMAN

En relación con el número de bandas y su frecuencia, los espectros Raman son una reflexión de los espectros IR correspondientes y viceversa. Sin embargo, en lo concerniente a la intensidad de las bandas, ambos tipos de espectros son bastante diferentes. En la espectroscopía Raman, la combinación de las bandas no ocurre con intensidad significativa, particularmente aquellas bandas que involucran modos de doblaje de átomos ligeros (por ejemplo, hidrógeno) debido a su gradiente de polarizabilidad relativamente bajo. Por otra parte, las bandas correspondientes a los movimientos de los átomos pesados (con una estructura electrónica altamente polarizable) aparecen con relativamente alta intensidad en los espectros Raman. En consecuencia, las vibraciones que envuelven los movimientos del grupo C=S se presentan en Raman con mayor intensidad que en los espectros IR. Además,

las bandas características del grupo tioureido aparecen en la zona dactilar del espectro, lo cual hace difícil su asignación.

Los enlaces N-C y C=S participan en el el espectro vibracional de las aciltiureas a través de seis movimientos diferentes. Estos son: $\nu(\text{C}=\text{S})$: estiramiento del CS; $\nu_s(\text{NC})$: estiramiento simétrico del N_2C ; $\nu_{as}(\text{NC})$: estiramiento antisimétrico del N_2C ; $\delta(\text{NCN})$: doblaje del N_2C ; $\delta(\text{CS})$: doblaje del CS y $\pi(\text{CS})$: doblaje fuera del plano del CS. Sin embargo, en cualquier derivado de tiourea, incluyendo la tiourea no sustituida, cada uno de estos movimientos aparece combinado (acoplado) con los otros dentro de la molécula, y esto trae como consecuencia unos espectros IR y Raman bastante complejos [146-149]. Por ejemplo, en la N-metiltiourea, la cual es uno de los derivados alquilados de la tiourea más simple, los estiramientos del CN contribuyen a seis fundamentales mientras que el $\nu(\text{C}=\text{S})$ aparece en tres [146]. Debido a esa complejidad, en el estudio de los derivados de tiourea mediante las espectroscopías IR y Raman, se identifican una serie de fundamentales que envuelven los enlaces N-C y C=S, y que pueden usarse como indicadores de la estructura electrónica alrededor de estos enlaces. En compuestos que contienen el grupo tioamido (HNCS) estos fundamentales se conocen como bandas “tioamidas”: I, II, III y IV [150-152]. Estas bandas tienen una gran contribución de movimientos $\nu(\text{C}-\text{N}) + \delta(\text{NH})$ (I), $\nu(\text{C}-\text{N}) + \nu(\text{C}=\text{S})$ (II) y III) y $\nu(\text{C}=\text{S})$ (IV), y se describen usualmente alrededor de los 1470, 1250, 1080 y 750 cm^{-1} respectivamente [152].

La asignación de la banda IV, con la mayor contribución del movimiento $\nu(\text{C}=\text{S})$, ha sido objeto de discusión en la literatura. El C=S es un enlace polarizable con una apreciable

dispersión Raman. Un bosquejo de los artículos publicados sobre los espectros Raman de la tiourea, sus derivados y complejos, revelan que este fundamental se asigna usualmente en el rango de frecuencias comprendido entre los 600 y los 800 cm^{-1} [146-151, 153-163]. Pocos autores informan su aparición fuera de este intervalo [164-167]. Un alto valor de esta vibración supone una elevada contribución de los modos con los que está acoplada, lo cual conduce frecuentemente a una identificación inapropiada de la banda.

Las aciltioureas han sido estudiadas en disolución por Neuffler [168], quien describe dos bandas de absorción $\nu(\text{NH})$, una entre 3400-3420 cm^{-1} y la otra para un estado asociado entre 2900-3250 cm^{-1} . La relación de intensidades entre ambas bandas $\nu(\text{NH})$ no varía con la disolución, lo que evidencia la asociación intramolecular de uno de los grupos $-\text{NH}$ de la molécula. La vibración de valencia debida al $\nu(\text{C}=\text{O})$ aparece alrededor de los 1700 cm^{-1} .

También se describen absorciones infrarrojas de numerosas 1-benzoil y 1-furoiltioureas [165]. En estos espectros, las absorciones $\nu(\text{NH})$ libre y $\nu(\text{NH})$ asociado también aparecen en estos mismos intervalos, y la $\nu(\text{C}=\text{O})$ se encuentra bastante baja, entre 1670-1685 cm^{-1} .

Espectroscopía de RMN

En la literatura [169-171] aparecen numerosos trabajos sobre las características estructurales de las tioureas en los cuales se utiliza la espectroscopía de RMN. Gran parte de estos trabajos se ocupan del equilibrio conformacional que estos compuestos presentan en

disolución, debido al carácter parcial de doble enlace del N-CS, que eleva considerablemente su barrera de rotación.

Los espectros de RMN de las 1-furoil-3-feniltioureas en CDCl_3 y $\text{DMSO}-d_6$ muestran las señales de los protones furánicos y bencénicos entre 7 y 8 ppm y una señal a campos muy bajos entre 12 y 13 ppm, en dependencia del sustituyente. Se demostró mediante análisis correlacional que esta señal es debida a un puente de hidrógeno intramolecular [169] entre el NH-3 y el oxígeno del grupo carbonilo, (figura I.14). La señal correspondiente al NH-1 muestra un fuerte efecto de solvatación [169] y aparece entre 9 y 10 ppm en CDCl_3 y entre 11 y 12 ppm en DMSO. Este protón presenta características ácidas [171].

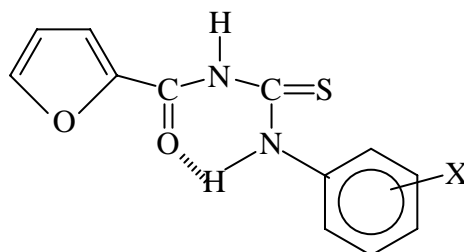


Figura I.14. Estructura molecular planteada para las 1-furoil-3-feniltioureas en disolución de cloroformo y dimetilsulfóxido deuterados.

Esta estructura se corroboró también por el efecto de la influencia de quelatos paramagnéticos sobre el desplazamiento químico de los protones de la 1-furoil-3-*p*-toliltiourea [172].

ESTRUCTURA Y REACTIVIDAD DE LAS ACILTIOUREAS

La estructura de las 1-aciltioureas 3-monosustituidas y 3,3-disustituidas, determinada por difracción de rayos X, muestra una influencia significativa del puente de hidrógeno intramolecular presente en las primeras [173,127]. Como consecuencia, se observan diferencias sustanciales entre las conformaciones preferenciales que adoptan ambas familias de compuestos (figura I.15.). Así, Koch [175], Dago [174] y Otazo [127] han encontrado que en las aciltioureas 3,3-monosustituidas un puente de hidrógeno intramolecular entre el fragmento $-C(S)NHR$ y el átomo de oxígeno del grupo amido enlazan la unidad $-C(O)NHC(S)NHR$ en un anillo plano de seis miembros (conformación S entre los grupos $C=O$ y $C=S$). En contraste, los compuestos 3,3-disustituidos correspondientes asumen una conformación torcida en estado sólido, con los átomos de oxígeno y azufre apuntando de manera aproximada hacia direcciones opuestas, como se muestra esquemáticamente en la figura I.15. Estos resultados han sido también confirmados en estudios de RMN- 1H en disolución [175] y mediante cálculos mecánico-cuánticos semiempíricos [165].

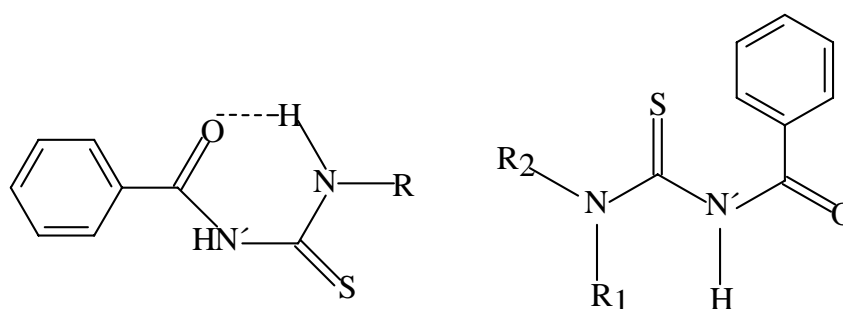


Figura I.15. Conformaciones de las aciltioureas 3-monosustituidas y 3,3-disustituidas en estado sólido.

Otra característica de estas moléculas se hace evidente a partir de las estructuras cristalinas de los mismos: los enlaces amídico (O)C-N'H y tioamídicos N'H-C(S) y (S)C-N(R/H) son más pequeños que un enlace simple C-N ($\sim 1.472(5)$ Å). Por otra parte, existe una tendencia definida en estas distancias promedio del enlace C-N [173], aumentando en el orden (S)C-N(R/H), $1.327(\pm 0.006) < (O)C-N'H$, $1.374(\pm 0.011) < N'H-C(S)$, $1.409(\pm 0.016)$ Å. El carácter parcial doble del enlace (S)C-N(R/H) se refleja en la rotación restringida alrededor de este enlace en disolución en la escala de tiempo de la resonancia magnética nuclear, pues se observan resonancias separadas de ^1H y ^{13}C para los grupos metílenos del fragmento (S)CN(CH₂)₂- en los espectros de RMN- ^1H y ^{13}C en cloroformo a temperatura ambiente. Esta rotación restringida provoca una consecuencia interesante en los compuestos 3,3-disustituídos asimétricamente: se observa isomerismo configuracional en disolución. En el caso de los compuestos monosustituídos este fenómeno no se observa, presumiblemente como resultado del puente de hidrógeno intramolecular que mantiene enlazadas estas moléculas en un anillo planar de seis miembros. Sin embargo, las longitudes de enlace que se observan para los compuestos 3-monosustituídos son comparables con las de los correspondientes 3,3-disustituídos, y por consiguiente, virtualmente indistinguibles entre sí [173].

Las aciltioureas contienen en su estructura átomos de oxígeno, nitrógeno y azufre que son centros de importancia en reacciones de ataques electrofílicos, como son las reacciones de alquilación. Estas reacciones han sido ampliamente estudiadas con el objetivo de dirigir selectivamente la alquilación a uno solo de esos centros, utilizando diversas vías. A pesar de variados intentos de dirigir el ataque selectivamente hacia el oxígeno, siempre se obtienen altas proporciones de derivados alquilados en el azufre [165]. Este es un indicativo

de la tendencia del sistema aciltioureido hacia reacciones de control orbitálico en su centro más blando.

En la literatura se informan cálculos *ab initio* DFT (Teoría del Funcional de Densidad) [127,173,176] con el objetivo de explorar la naturaleza de estos compuestos. El cálculo de la molécula de 1-benzoil-3-metiltiourea [173] muestra que el orbital HOMO (orbital molecular ocupado de mayor energía) está localizado de manera predominante sobre el átomo de azufre, y tiene esencialmente un carácter no enlazante σ -dador. Por su parte, los orbitales LUMO (orbital molecular no ocupado de menor energía) son de naturaleza antienlazante y con carácter π -aceptor. Se encuentran deslocalizados sobre los fragmentos amido y benzoil de la molécula. Estas consideraciones tienen mucha importancia en el estudio de estos compuestos como ligandos en la formación de compuestos de coordinación con los metales pesados.

COMPLEJOS DE TIOUREAS CON IONES DE METALES PESADOS (Cd(II) Y Hg(II))

Las aciltioureas son ligandos muy versátiles, pues contienen en su estructura átomos dadores (S,N,O) de diferente dureza, que conlleva a una multitud de posibilidades de coordinación. Se ha comprobado experimentalmente que los ligandos orgánicos con el grupo funcional C=S se caracterizan por una alta densidad electrónica sobre el átomo de azufre [177]. En las tioureas este hecho se ve incrementado debido al efecto de resonancia tioamídica. Una cuestión muy discutida sobre el comportamiento químico de las tioureas es la

posibilidad de coordinación simultánea con el átomo de nitrógeno [177]. En este sentido los criterios han sido contradictorios y no aparecen descritas estructuras de complejos por difracción de rayos X con esas características. Al parecer, la coordinación puede ser exclusivamente a través del azufre.

Estudios mecánico cuánticos semiempíricos y *ab initio* recientes de aciltioureas demostraron, mediante el análisis de los orbitales moleculares de estos compuestos, que es el átomo de azufre el de mayor aporte al HOMO [165, 173].

Las tioureas son capaces de coordinarse como ligandos neutros, monoaniones o dianiones, siendo la primera posibilidad la más común y la más extensamente estudiada [178]. Estas posibilidades de coordinación se incrementan en las aciltioureas, debido a la presencia del átomo de oxígeno.

Aunque estas moléculas fueron preparadas por Neucki [179] en 1873, los primeros aspectos sobre la química de coordinación de estos compuestos con los metales de transición de la primera serie fueron estudiados por el grupo de Hoyer y Beyer [148].

Recientemente, se describe el estudio estructural de la N-benzoil-N'-(n-butil)tiourea y de la N-naftoil-N',N'-di(n-butil)tiourea con el objetivo de dilucidar el impacto de la estructura del ligando en la coordinación del Pt(II) [180]. Los autores de este trabajo demostraron las

diferencias significativas que existen entre la química de coordinación de las N-acil-N'-alquil y las N-acil-N',N'-dialquiltioureas como ligandos selectivos para el platino.

Se han sintetizado y estudiado un gran número de complejos de Pt(II) con tiourea y sus derivados [181,182]. Contradictorios son, en muchos casos, los criterios sobre la naturaleza del átomo que coordina con el metal. Estas contradicciones tienen su origen en los resultados experimentales de la espectroscopía IR de las tioureas y sus complejos, que a pesar de ser una de las técnicas más utilizadas en el estudio de estos compuestos, no da como regla una buena información sobre su reactividad y su comportamiento químico. Algunos autores [183] han planteado que la disminución de la frecuencia de vibración $\nu(\text{C}=\text{S})$ en aproximadamente 25 cm^{-1} , comparada con la del ligando libre, es una buena evidencia para confirmar una coordinación monodentada a través del átomo de azufre. Otros autores [177,184] han sugerido que la coordinación ocurre a través del átomo de nitrógeno, e incluso, a través de ambos átomos.

En general, en los complejos metálicos mononucleares, las tioureas han mostrado una gran efectividad como ligandos a través de la coordinación por el átomo de azufre [185-188]. Sin embargo, en las reacciones que involucran complejos metálicos polinucleares la coordinación por el átomo de azufre es generalmente acompañada de un reordenamiento y ruptura de enlaces para formar los conocidos *cúmulos*. Se conocen varios compuestos de este tipo de Re(III) [189], Os(III) y Ru(III) [190-192]. Se han descrito también complejos N, S quelatados de Rh(III) con monoaniones de tiourea [193].

En la literatura aparecen pocas publicaciones sobre complejos de Cd(II) con derivados de la tiourea, en comparación con otros metales. Existen informes de complejos de Cd(II) con 1-piridiltiureas 3-monosustituidas, con grupos tales como metilo, fenilo, bencilo y α -tolilo [194]. Se plantea una relación metal:ligando 1:2, y la coordinación a través del azufre y el nitrógeno unido al anillo de piridina y no con el nitrógeno tioamídico.

También han sido preparados complejos 1:1 y 1:2 de N,N-dietiltiurea y N,N-dimetiltiurea con Cd(II) [156,194]. Los complejos con estequiometría 1:2 son o monoméricos y tetraédricos, o poliméricos y octaédricos, con uno de los átomos de halógeno como puente. Los complejos 1:1 presentan también este último ordenamiento, pero con estructura tetraédrica. Cârcu [154] describe la síntesis de un complejo de Cd(II) con N-benzoil-N'-2-nitro-4-metoxifeniltiurea, con coordinación a través del azufre tiocarbonílico y el oxígeno carbonílico, según sugieren los espectros IR y electrónico. Por otra parte, Shen [195] describe la estructura de un complejo de Cd(II) con un derivado de la N-(o-nitrofenil)-N'-(metoxicarboniltiurea) y 2,2-bipiridina, con número de coordinación 6 y enlaces a través de dos átomos de nitrógeno de la bipiridina y dos enlaces con nitrógeno y dos con azufre de dos moléculas de la N-(o-nitrofenil)-N'-(metoxicarboniltiurea). Más recientemente, Kirmse [196] describe la estructura cristalina de un complejo de Cd(II) con N,N-diisobutil-N'-benzoiltiurea.

La literatura de complejos de Hg(II) con derivados de tioureas es más extensa y en todos los casos la coordinación se produce exclusivamente por el átomo de azufre [151,152,158,197,198]. En general, los complejos con este ion son tetraédricos con estequiometría 1:2 [199,200]. Es interesante el informe del primer complejo de Hg(II) con un derivado de tiourea puenteado simétricamente por átomos de cloro [201].

Puede resumirse que no hay una regla general para definir la forma en que las tioureas se coordinan con los diferentes iones, aunque siempre participa el átomo de azufre. Pudiera decirse que en el caso de las 1-aciltioureas no sustituidas o 3-monosustituidas la coordinación es sólo por el átomo de azufre, pudiendo coordinar con dos o más ligandos según la esfera de coordinación del ion en cuestión. Pero en el caso de las 1-aciltioureas 3,3-disustituidas la coordinación es de tipo quelato con participación simultánea de los átomos de azufre y oxígeno [173]. No se han descrito complejos de Cd(II) y Hg(II) con furoiltioureas.

Llama la atención que en la literatura sobre los complejos predomina generalmente el enfoque tiourea-ion metálico, de manera que se ignora por completo el papel del anión en la formación de estos compuestos de coordinación. En rigor, debiera hablarse del complejo ligando neutro-sal neutra, pues también el anión juega su papel en la estabilización del complejo que se forma.

Se ha observado un gran interés en la química de coordinación de las moléculas del tipo N-acil-N'-alquil y N-acil-N',N'-dialquiltioureas debido a sus potencialidades en la extracción y la separación selectiva de los metales del grupo del platino [202] y en aplicaciones biológicas como agentes antibacteriales [203,204], antivirales [205] y antifúngicos [206]. También es de interés el estudio de los complejos de Cd(II) con derivados de tiourea como precursores en la preparación de nanopartículas de CdS [207,208] y por sus propiedades ópticas no lineales [209,210].

ESTUDIOS TÉRMICOS DE ACILTIOUREAS Y SUS COMPLEJOS DE Cd(II) Y Hg(II)

La literatura concerniente al estudio térmico de las aciltioureas y sus complejos es escasa. Estos compuestos descomponen a altas temperaturas en dependencia no sólo de las condiciones experimentales (presión, temperatura) sino también de factores intrínsecos como la naturaleza del sustituyente presente [211,212]. En el estudio de algunas 1-furoil-3-feniltioureas sustituidas se comprobó que los principales productos de descomposición eran el isotiocianato de furoilo, anilina, furamida y fenilisotiocianato [211].

Sin embargo, el mayor interés en esta clase de estudio se ha observado para los complejos de este tipo de ligando, pues los estudios termogravimétricos de estos compuestos han demostrado que muchos de ellos se descomponen para dar CdS y subproductos volátiles. El CdS puede ser útil en la preparación de materiales con características de nanopartículas [155]. Otros estudios demuestran que la descomposición térmica de estos complejos difiere de manera significativa en dependencia del metal que participe en la coordinación [154].

Capítulo II

REACTIVOS, MATERIALES Y PROCEDIMIENTOS

APARATOS Y MATERIALES

Aparatos

En la realización del trabajo experimental desarrollado se utilizaron los siguientes aparatos:

- Los puntos de fusión se determinaron con un reóstato Reichert-Jung acoplado a unos binoculares Reichert-Thermovar y un termómetro digital RS-3.722.
- Los análisis elementales fueron realizados con un analizador automático Leco, modelo CHNS 932.
- Los análisis de cadmio y mercurio por espectrometría de plasma (ICP) se realizaron en un espectrómetro de plasma Iris Intrepid de Thermo Elemental.
- Los espectros infrarrojos se registraron en un espectrómetro FT-IR de Atti Mattson, Genesis Series, en el rango espectral de $4000-400\text{ cm}^{-1}$ a temperatura ambiente, utilizando Nujol para evitar reacciones mecano-químicas con el KBr [213]. Los espectros IR registrados en pastillas de KBr y los de los compuestos dispersos en ventanas de KBr eran diferentes.

- Los espectros Raman se registraron en un espectrómetro NIR-FT-Raman Perkin Elmer y un láser iónico de criptón ($\lambda=647.1$ nm) modelo Lexel 98. Las muestras se colectaron en un capilar para sólidos de simple paso. La potencia del láser empleado en la muestra fue de 40 mW. El paso de la banda espectral fue de 4 cm^{-1} y se utilizó una configuración de 90° .
- Los espectros de RMN- ^{13}C y ^1H en disolución se registraron en un equipo espectrómetro de pulsos y transformada de Fourier Bruker AC-250F equipado con una computadora ASPECT 3000 (frecuencias de operación: 250 MHz (^1H) y 62.89 MHz (^{13}C), a 25°C). El disolvente utilizado en el registro de los espectros fue DMSO- d_6 , excepto para la tiourea número **8** que se usó CDCl_3 . Técnica de edición espectral DEPT (*Distortionless Enhancement by Polarization Transfer*): se utilizó el pulso protónico a $\theta=135^\circ$. Algunas asignaciones se complementaron con experimentos HETCOR ^{13}C - ^1H (*Heteronuclear Correlation*).
- Los espectros de RMN de ^{13}C de sólidos fueron registrados en un espectrómetro marca Bruker modelo ASX300 de 89 mm *wide bore*, utilizando una sonda de CP-MAS (*Cross Polarization and Magic Angle Spinning*) de 4 mm.
- Los espectros de energía dispersiva de rayos X (EDS) se colectaron en un microanalizador EDAX acoplado a un microscopio electrónico de barrido Quanta 200 de Fey, 20 KeV, donde se realizó la microscopía de superficie.
- Las intensidades integrales de los monocristales se colectaron en un difractómetro Nonius de cuatro círculos. Las estructuras de los seis compuestos analizados se

resolvieron por métodos directos y con la ayuda de técnicas de Fourier. Los átomos de hidrógeno metílicos se constrinieron a una geometría ideal [C-H= 0.98 Å y $U_{iso}(H)=1.5U_{eq}(C)$], pero con rotación permitida alrededor de los enlaces C-C. El resto de los átomos de hidrógeno se ubicaron en posiciones ideales (C-H= 0.95±1.00 Å) y anclados a sus átomos de carbono [$U_{iso}(H)=1.2U_{eq}(C)$], con parámetros de desplazamiento isotrópico constreñidos (U : 0.05 Å²). Las coordinaciones de los átomos de hidrógeno unidos a átomos de nitrógeno se refinaron isotrópicamente en cada uno de los compuestos estudiados.

- Para el refinamiento de la estructura cristalina y el procesamiento gráfico se utilizaron los programas SHELXL-97 [214] y OrtepIII [215] respectivamente. Los factores de dispersión se tomaron de las tablas para cristalografía de rayos X [216]. Todos los cálculos se realizaron con el paquete de programas WINGX PC [217].
- Los monocristales que se estudiaron se obtuvieron de etanol mediante evaporación lenta del disolvente.
- Las curvas termogravimétricas se registraron a temperatura ambiente con flujo de nitrógeno (830 mL/min) en un analizador termogravimétrico modelo TG-2950, operado con alta resolución. Para el manejo del equipo se utilizó el programa *Thermal Advantage* (versión 1.1A). La termobalanza se utilizó en el modo dinámico de velocidad, y el rango de velocidades utilizado fue de 5-20 °C/min con un valor de resolución instrumental igual a 5.

- Las medidas voltamperométricas se efectuaron en un equipo potencióstato/galvanostato Autolab® PGSTAT20 de Ecochemie conectado a un ordenador personal y a un módulo Stand VA 663 de Metrohm. Este módulo dispone de una plataforma de teflón con tres orificios en los que se insertan el electrodo de trabajo, el electrodo de referencia (Ag/AgCl) y el electrodo auxiliar (varilla de platino).
- El equipo controla la operación llevada a cabo en el módulo mediante el programa GPES versión 4.3 (*General Purpose Electrochemical System*). Este programa realiza, entre otras funciones, la generación de las señales, la adquisición de los datos, así como el tratamiento y almacenamiento de éstos.
- Las medidas de pH fueron realizadas en un pH-metro digital MicropH-2002 de Crisol con sensor de temperatura incorporado.
- La agitación magnética (con o sin calentamiento) se llevó a cabo con un agitador magnético Agimatic de Selecta.
- Las diversas sustancias utilizadas se pesaron en una balanza analítica modelo AE420 Mettler de dos campos (40 g, detección hasta 0.01 mg y 200 g, detección hasta 0.1 mg).

Materiales

- Para la cromatografía de capa fina se utilizaron placas de 2.6 x 7.5 cm de 0.25 mm de espesor de gel de sílice G Nach Stahl tipo 60 activadas durante 1h a 120 °C. Se

utilizaron dos fases móviles: una mezcla de acetona-metanol en relación 10:1 y además, cloroformo saturado en agua. El revelado de las placas se efectuó en una cámara saturada en vapores de yodo.

- Para realizar las medidas voltamperométricas, se utilizaron celdas de 25 mL.
- Se emplearon pipetas automáticas graduables BIOHIT (10-100 μL y 200-1000 μL) para realizar las adiciones de disoluciones en la celda de medida, para tomar las cantidades necesarias de los analitos, preparar disoluciones reguladoras, etc.
- Durante el trabajo experimental, se hizo uso de material de vidrio diverso: pipetas graduadas, vasos de precipitados, matraces redondos, matraces aforados de distintos volúmenes, embudos de extracción, etc.
- Se utilizó un electrodo rotatorio de teflón con hueco rellenable y un área superficial de 7 mm².

El nitrógeno utilizado para obtener atmósferas inertes y desairear las disoluciones en la celda de medida se obtuvo desde un servicio centralizado de gases a través de una válvula Alphagaz.

REACTIVOS EMPLEADOS Y PREPARACIÓN DE LAS DISOLUCIONES

Especies orgánicas

Compuesto	Pureza	Casa comercial
Ácido furoico	p.s.	MERCK
Cloruro de tionilo	p.s.	FLUKA
Tiocianato de amonio (recristalizado de acetona y secado en desecadora)	p.s.	MONTERREY
Anilina	p.s.	BDH
<i>o</i> -nitroanilina	p.s.	BDH
<i>p</i> -cianoanilina	p.s.	ALDRICH
<i>m</i> -trifluorometilanilina	p.s.	ALDRICH
2-aminopiridina	p.s.	MERCK
<i>o</i> -toluidina	p.s.	MERCK
α -naftilamina	p.s.	ALDRICH
<i>p</i> -tetradecilamina	p.s.	ALDRICH
Difenilamina	p.s.	REACHIM
N-metilanilina	p.s.	BDH
N-etilanilina	p.s.	MERCK
N-bencilanilina	p.s.	BDH
Bencilamina	p.s.	MERCK
Furfurilamina	p.s.	MERCK
Ciclohexilamina	p.s.	BDH
Etanolamina	p.s.	ALDRICH
Dodecilamina	p.s.	ALDRICH
Dietilamina	p.s.	BDH
Piperidina	p.s.	REACHIM

Especies inorgánicas

Ion	Sal del ion	Pureza	Casa comercial
Cd(II)	CdCl ₂ ·2H ₂ O	p.a.	BDH
Pb(II)	Pb(NO ₃) ₂	p.a.	MERCK
Hg(II)	Hg(NO ₃) ₂ y HgCl ₂	p.a.	MERCK
Cu(II)	Cu(NO ₃) ₂	p.a.	MERCK
Zn(II)	Zn(Ac) ₂	p.a.	MERCK

Disolventes y desecantes

Compuesto	Pureza	Casa comercial
Acetona	Clase A de producción cubana. Destilada en columna de fraccionamiento y secada con sulfato de sodio.	-
Etanol	Clase A de producción cubana, destilado en columna de fraccionamiento.	-
Etanol absoluto	p.a.	MERCK
Éter etílico	p.a.	MERCK
Cloroformo	p.a.	FLUKA
Benceno	p.a.	FLUKA
Dimetilformamida	p.a.	BDH
Cloroformo deuterado	Grado espectroscópico	MERCK
Dimetilsulfóxido deuterado	Grado espectroscópico	MERCK
Sulfato de sodio	p.s.	BDH
Cloruro de calcio	p.s.	BDH

Especies de los electrodos y del sistema electroquímico

Especie	Pureza	Casa comercial
Grafito	Grado espectroscópico	GMBH
Aceite mineral	p.a.	SIGMA
Ácido bórico	p.a.	PANREAC
Ácido ortofosfórico 85%	p.a.	MERCK
Ácido acético glacial	p.a.	MERCK
Hidróxido de sodio	p.a.	MERCK

Preparación de las disoluciones

A continuación se describen los procedimientos de preparación de las disoluciones empleadas en este trabajo.

a) Disoluciones de iones inorgánicos.

Se pesaron, en cada caso, las cantidades de la sal del ion necesarias para obtener disoluciones con una concentración del ion de 1000 mg/L en agua Milli-Q.

b) Reguladora Britton-Robinson

Para la preparación de un litro, se llevaron a un matraz aforado de dicho volumen 2.3 mL de ácido acético glacial, 2.7 mL de ácido ortofosfórico y 2.48 g de ácido bórico, enrasando con agua Milli-Q. Para modificar su pH, se añadían lentejas de hidróxido de sodio en la cantidad necesaria.

c) Reguladora ácido acético/ acetato de sodio pH 4.

Para la preparación de un litro, se llevaron a un matraz aforado de dicho volumen 559 mL de de ácido acético 1M y 38 mL de NaOH 1M, y enrasando con agua Milli-Q.

PROCEDIMIENTOS DE SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS

Síntesis del cloruro de furoilo [218]

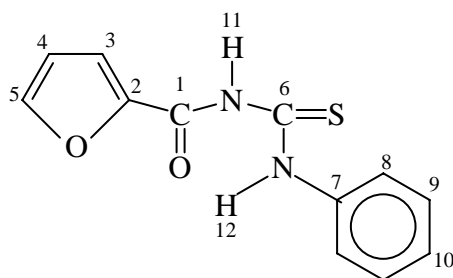
En un matraz redondo equipado con condensador de reflujo y tubo de cloruro de calcio se colocan 0.05 mol (5.6 g) de ácido furoico y se añaden 0.11 mol (13.1 g, 8.0 mL) de cloruro de tionilo. La mezcla se calienta a ebullición en baño de agua durante cinco horas con agitación ocasional. Terminada la reacción se elimina el exceso de cloruro de tionilo y se purifica el cloruro de furoilo por destilación a presión atmosférica.

Síntesis de 1-furoiltioureas 3-monosustituidas (Serie 1) y 3,3-disustituidas (Serie 2) a partir de aminas aromáticas [219]

En un matraz redondo se colocan 0.03 mol (3.8 g, 2.9 mL) del cloruro de furoilo recién destilado disueltos en 15 mL de acetona seca y se le adiciona una disolución de 0.03 mol (2.28 g) de tiocianato de amonio seco en 25 mL de acetona. La mezcla de reacción se agita manualmente durante unos minutos, observándose la aparición de un precipitado de cloruro de amonio que indica la formación del acilisotiocianato. A continuación se añade lentamente con agitación una disolución de 0.03 mol de la amina en una cantidad mínima de acetona (10-15 mL) y se refluja durante 15 minutos con agitación. Terminada la reacción, la mezcla se vierte sobre 600 mL de agua helada. La tiourea que precipita se filtra, se lava con

agua varias veces, se seca al aire y se coloca en una desecadora con sulfato de sodio anhidro durante 4 días; rendimiento crudo: 50-90 %.

☞ 1-furoil-3-feniltiourea (1)



F. Global: $C_{12}H_{10}O_2N_2S$

% Rendimiento: 59; Lit.: 62 [219]

Punto de Fusión (°C): 114-115; Lit.: 114 [219]; 116 [140]

Rf (cloroformo saturado en agua): 0.62; **Rf (acetona (10): metanol (1)):** 0.49

FTIR (KBR) cm^{-1} : ν_{NH} (libre): 3355 (d), 3293 (d); ν_{NH} (asoc.): 3142 (d-m), 3122(d); ν_{CH} (arom.): 3054 (d); $\nu_{C=O}$: 1669 (m-f), $\nu_{C=C}$ (arom.): 1615 (f), 1577 (f); **Bandas Tioureido:** I: 1525 (f), II: 1354 (f), III: 1166 (f), IV: 741 (m); $\nu_{benceno}$ (respiración del anillo): 1015 (m); ω_{CH} , δ_{CH} (aromáticos): 767 (m), 684 (m-f) [220].

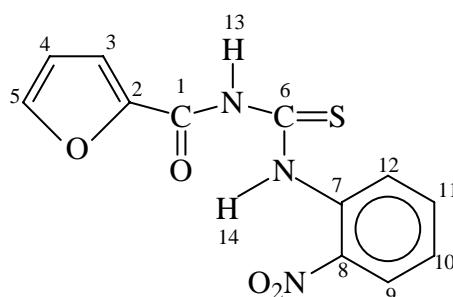
Raman (cm^{-1}): $\nu_{C=O}$: 1675 (d-m); $\nu_{C=C}$ (arom.): 1600 (f), 1565 (m-f); **Bandas Tioureido:** I: 1533 (f), II: 1356 (f), III: 1166 (f), IV: 743 (m); $\nu_{C=C}$ (2-furoilo): 1470 (f); ν_{furano} (respiración del anillo): 1135 (m); $\nu_{benceno}$ (respiración del anillo) 999 (m); $\pi_{C=S}$: 535 (d); $\delta_{C=S}$: 378 (d); δ_{NCN} : 340 (d) [220].

RMN- ^{13}C (DMSO- d_6) δ (ppm): 112.3 (C4), 118.4 (C3), 124.0, 126.0, 128.3 (C8, C9, C10), 137.6 (C7), 144.4 (C2), 148.1 (C5), 157.3 C=O(1), 178.4 C=S(6) [175].

RMN-¹H (DMSO-*d*₆) δ(ppm): 6.74 dd (1H⁺) (4); 7.25 m (1H⁺) (10); 7.41 dd (2H⁺) (9); 7.66 d (2H⁺) (8); 7.85 dd (1H⁺) (3); 8.05 dd (1H⁺) (5); 11.25 s NH-1(11); 12.37 s NH-3(12) [175].

RMN-¹³C (sólido) δ (ppm): 157.0 C=O(1); 175.7 C=S(6) [221].

☞ 1-furoil-3-(*o*-nitrofenil)-tiourea (2)



F. Global: C₁₂H₉O₄N₃S

% Rendimiento: 85; Lit.: 97 [219]

Punto de Fusión (°C): 162-163; Lit.: 163-164 [219]

R_f (cloroformo saturado en agua): 0.53; **R_f (acetona (10): metanol (1)):** 0.41

FTIR (KBr) cm⁻¹: ν_{NH} (libre): 3399 (d), 3255 (d); ν_{NH} (asoc.): 3147 (d), 3129(d); ν_{C=O}: 1681 (f); ν_{C=C} (arom.): 1580 (f); ν_{as} (NO₂): 1543 (m); ν_s (NO₂): 1354 (f); **Bandas Tioureido:** I: 1507 (f), II: no asignable; III: 1165 (f), IV: 763 (m); ν_{benceno} (respiración del anillo): 1017 (m); ν_{C-N}: 852 (m); ω_{CH}, δ_{CH} (aromáticos): 771 (m-f), 684 (m).) [220].

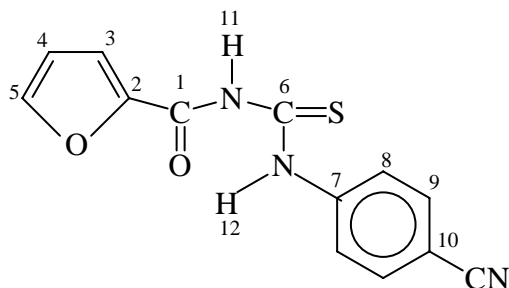
Raman (cm⁻¹): ν_{C=O}: 1681 (d-m); ν_{C=C} (arom.): 1611 (f), 1581 (m-f); **Bandas Tioureido:** I: 1543 (f), II: 1385 (f), III: 1164 (f), IV: 760 (m); ν_{C=C} (2-furoilo): 1475 (f); ν_{furano} (respiración del anillo): 1147 (m); π_{C=S}: 530 (d); δ_{C=S}: 363 (d); δ_{NCN}: 301 (d) [220].

RMN-¹³C (DMSO-*d*₆) δ (ppm): 112.5 (C4); 118.8 (C3); 124.6, 127.6, 129.7 (C10, C11, C12); 131.8 (C7); 133.5 (C9); 143.9 (C8); 144.2 (C2); 148.4 (5); 157.3 C=O(1); 180.3 C=S(6) [175].

RMN-¹H (DMSO-*d*₆) δ(ppm): 6.77 dd (1H⁺) (4); 7.58 ddd (1H⁺) (10); 7.78 ddd (1H⁺) (11); 7.90 d (1H⁺) (3); 7.93 dd (1H⁺) (12); 8.09 s (1H⁺) (5); 8.10 d (1H⁺) (9); 11.81 s NH-1(13); 12.43 s NH-3(14) [175].

RMN-¹³C (sólido) δ (ppm): 157.3 C=O(1); 181.2 C=S(6) [221].

☞ 1-furoil-3-(*p*-cianofenil)-tiourea (3)



F. Global: C₁₃H₉O₂N₃S

% Rendimiento: 98

Punto de Fusión (°C): 197-198

Rf (cloroformo saturado en agua): 0.65; **Rf (acetona (10): metanol (1)):** 0.38

Análisis Elemental (%): N: 15.79 (Teór.: 15.50); C: 57.77 (Teór.: 57.56); H: 3.34 (Teór.: 3.32); S: 11.73 (Teór.: 11.81).

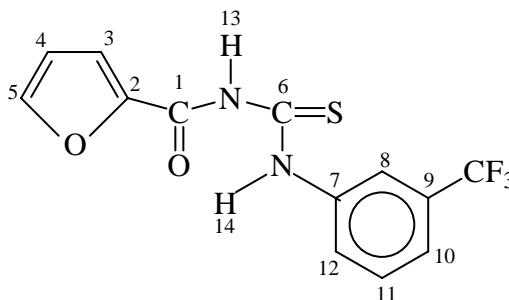
FTIR (KBr) cm⁻¹: ν_{NH} (libre): 3396 (d); ν_{NH} (asoc.): 3125 (d); ν_{CH} (arom.): 3025 (d); ν_{CN}: 2228; ν_{C=O}: 1667 (m); ν_{C=C} (arom.): 1593 (f); **Bandas Tioureido:** I: 1546 (d), II: 1335(m), III: 1161 (d), IV: 784 (m); ν_{benceno} (respiración del anillo): 1011 (d), ω_{CH}, δ_{CH} (aromáticos): 784 (m) [220].

Raman (cm⁻¹): ν_{C=O}: 1669 (d-m); ν_{C=C} (arom.): 1607 (f), 1583 (m-f); **Bandas Tioureido:** I: 1550 (f), II: 1343 (f), III: 1169 (f), IV: 773 (m); ν_{C=C} (2-furoilo): 1468 (f); ν_{furano} (respiración del anillo): 1141 (m); ν_{benceno} (respiración del anillo): 1014 (m); π_{C=S}: 605 (d); δ_{C=S}: 375 (d); δ_{CN}: 298 (d) [220].

RMN- ^{13}C (DMSO- d_6) δ (ppm): 108.1 (CN); 112.4 (C4); 118.9 (C3); 124.4 (C8); 132.9 (C9 y C10); 142.2 (C7); 144.6 (C2); 148.6 (C5); 157.4 C=O(1); 178.8 C=S(6) [175].

RMN- ^1H (DMSO- d_6) δ (ppm): 6.75 dd (1H⁺) (4); 7.86 d (2H⁺) (9); 7.95 d (2H⁺) (8); 7.86 d (1H⁺) (3); 8.07 s (1H⁺) (5); 8.71 s NH-3(12); 9.78 s NH-1(11) [175].

1-furoil-3-(*m*-trifluorometilfenil)-tiourea (4)



F. Global: $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{SF}_3$

% Rendimiento: 92

Punto de Fusión ($^{\circ}\text{C}$): 112-113

Rf (cloroformo saturado en agua): 0.78; **Rf (acetona (10): metanol (1)):** 0.64

Análisis Elemental (%): N: 8.83 (Teór.: 8.92); C: 49.46 (Teór.: 49.68); H: 2.86 (Teór.: 2.87); S: 10.09 (Teór.: 10.19).

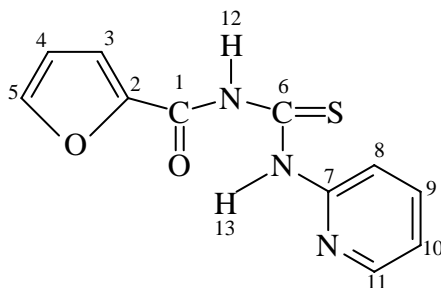
FTIR (KBr) cm^{-1} : ν_{NH} (libre): 3321 (d), 3274 (d); ν_{NH} (asoc.): 3151 (d-m), 3129(d); $\nu_{\text{C=O}}$: 1667 (m); $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1609 (m); **Bandas Tioureido:** I: 1531 (f), II: 1336 (f), III: 1179 (f), IV: 748 (m); ν_{benceno} (respiración del anillo): 1010 (d); ω_{CH} , δ_{CH} (aromáticos): 785 (m) [220].

Raman (cm^{-1}): $\nu_{\text{C=O}}$: 1669 (d-m); $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1599 (f), 1569 (m-f); **Bandas Tioureido:** I: 1532 (f), II: 1334 (f), III: 1174 (f), IV: 748 (m); $\nu_{\text{C=C}}$ (2-furoilo): 1471 (f); ν_{furano} (respiración del anillo): 1137 (m); ν_{benceno} (respiración del anillo): 1001 (m); $\pi_{\text{C=S}}$: 537 (d); $\delta_{\text{C=S}}$: 375 (d); δ_{NCN} : 311 (d) [220].

RMN- ^{13}C (DMSO- d_6) δ (ppm): 112.7 (C4); 118.8 (C3); 121.1, 122.7, 128.6, 129.8 (C8, C10, C11, C12); 125.1 (C7); 138.4 (C9); 144.7 (C2); 148.5 (C5); 157.5 C=O(1); 179.4 C=S(6) [175].

RMN- ^1H (DMSO- d_6) δ (ppm): 6.75 dd (1H $^+$) (4); 7.54-7.68 m (2H $^+$) (11, 12); 7.87 d (1H $^+$) (3); 7.99 m (1H $^+$) (10); 8.05 s (1H $^+$) (8); 8.16 d (1H $^+$) (5); 8.78 s NH-3(14); 9.84 s NH-1(13) [175].

☞ 1-furoil-3-(2-piridil)-tiourea (5)



F. Global: $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3\text{S}$

% Rendimiento: 84

Punto de Fusión ($^{\circ}\text{C}$): 150-151

Rf (cloroformo saturado en agua): 0.19; **Rf (acetona (10): metanol(1)):** 0.14

Análisis Elemental (%): N: 16.99 (Teór.: 17.00); C: 53.50 (Teór.: 53.44); H: 3.46 (Teór.: 3.64); S: 12.58 (Teór.: 12.96).

FTIR (KBr) cm^{-1} : ν_{NH} (libre): 3249 (d); ν_{NH} (asoc.): 3138 (d-m), 3119(d); ν_{CH} (arom.): 3029 (d); $\nu_{\text{C=O}}$: 1701 (f); $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1604 (f), 1555(f); **Bandas Tioureido:** I: 1527 (f), II: 1319 (f), III: 1208 (f), IV: 797 (m); ν_{piridina} (respiración del anillo): 1003 (m-f); ν_{CN} : 857; ω_{CH} , δ_{CH} (aromáticos): 777 (m-f) [220].

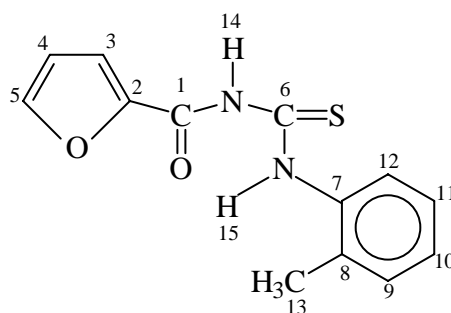
Raman (cm^{-1}): $\nu_{\text{C=O}}$: 1699 (d-m); $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1605 (f), 1589 (m-f); **Bandas Tioureido:** I: 1523 (f), II: 1340 (f), III: 1202 (f), IV: 796 (m); $\nu_{\text{C=C}}$ (2-furoilo): 1477 (f); ν_{piridina} (respiración del anillo): 1002 (m); $\pi_{\text{C=S}}$: 593 (d); $\delta_{\text{C=S}}$: 358 (d); δ_{NCN} : 305 (d) [220].

RMN- ^{13}C (DMSO- d_6) δ (ppm): 113.3 (C4); 118.9 (C3); 145.9 (C2); 148.2 (C5); 157.3 C=O(1); 178.0 C=S(6) [175].

RMN- ^1H (DMSO- d_6) δ (ppm): 6.77 dd (1H⁺) (4); 7.25 ddd (2H⁺) (9, 10); 7.88 (3); 7.90-7.95 m (2H⁺) (8, 11); ; 8.08 d (1H⁺) (5); 13.04 s NH-3(13); 11.45 s NH-1(12) [175].

RMN- ^{13}C (sólido) δ (ppm): 153.6 C=O(1); 178.9 C=S(6) [221].

☞ 1-furoil-3-(o-tolil)-tiourea (6)



F. Global: C₁₃H₁₂O₂N₂S

% Rendimiento: 70; Lit.: 89 [219]

Punto de Fusión (°C): 114-115; Lit.: 115 [219]

R_f (cloroformo saturado en agua): 0.61; **R_f (acetona (10): metanol (1)):** 0.47

FTIR (KBr) cm⁻¹: ν_{NH} (libre): 3289 (d); ν_{NH} (asoc.): 3142 (d-m), 3126(d); ν_{CH} (arom.): 3047 (d); $\nu_{\text{C=O}}$: 1672 (m-f), $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1613 (f), 1579 (f); **Bandas Tioureido:** I: 1522 (f), II: 1349(m), III: 1165 (f), IV: 744 (m); ν_{benceno} (respiración del anillo): 1015 (m); ω_{CH} , δ_{CH} (aromáticos): 761 (m), 701 (d-m) [220].

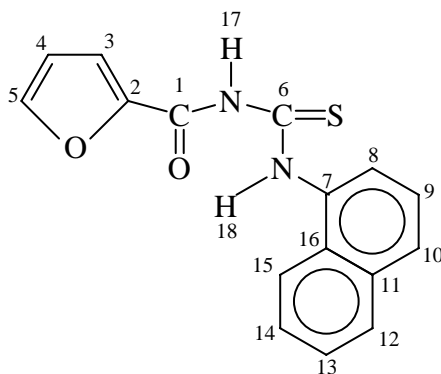
Raman (cm⁻¹): $\nu_{\text{C=O}}$: 1675 (d-m); $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1590 (f), 1579 (m-f); **Bandas Tioureido:** I: 1518 (d), II: 1349 (d), III: 1165 (d), IV: 744 (m); $\nu_{\text{C=C}}$ (2-furoilo): 1468 (f); ν_{furano} (respiración del anillo): 1142 (m); ν_{benceno} (respiración del anillo): 1016 (m); $\pi_{\text{C=S}}$: 558 (d); $\delta_{\text{C=S}}$: 372 (d); δ_{NCN} : 310 (d) [220].

RMN-¹³C (DMSO-*d*₆) δ (ppm): 17.3 (C13); 112.4 (C4); 118.4 (C3); 125.8, 126.4, 126.8, 130.1 (C9, C10, C11, C12); 133.2 (C8); 136.6 (C7); 144.4 (C2); 148.1 (C5); 157.4 C=O(1); 179.3 C=S(6) [175].

RMN-¹H (DMSO-*d*₆) δ(ppm): 2.25 s (3H⁺) (13); 6.76 d (1H⁺) (4); 7.18-7.30 m (3H⁺) (9, 10, 11.); 7.56 d (1H⁺) (12); 7.88 d (1H⁺) (3); 8.07 s (1H⁺) (5); 11.34 s NH-1(14); 12.08 s NH-3(15) [175].

RMN-¹³C (sólido) δ (ppm): 156.5 C=O(1), 176.3 C=S(6) [221].

☞ 1-furoil-3-(α-naftil)-tiourea(7)



F. Global: C₁₆H₁₂O₂N₂S

% Rendimiento: 85

Punto de Fusión (°C): 186-187; Lit.: 186 [140]

Rf (cloroformo saturado en agua): 0.64; Rf (acetona (10): metanol (1)): 0.48

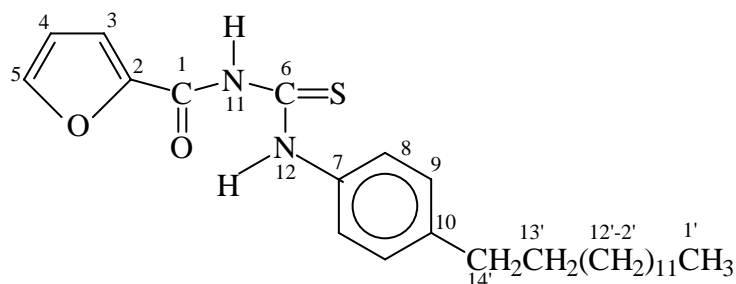
FTIR (KBr) cm⁻¹: ν_{NH} (libre): 3218 (d); ν_{NH} (asoc.): 3127(d); ν_{CH} (arom.): 3040 (d); ν_{C=O}: 1662 (m-f), ν_{C=C} (arom.): 1579 (f); **Bandas Tioureido**: I: 1507 (f), II: 1364(m), III: 1174 (f), IV: 717 (m); ω_{CH}, δ_{CH} (aromáticos): 778 (m), 703 (d-m) [220].

Raman (cm^{-1}): $\nu_{\text{C=O}}$: 1665 (d-m); $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1579 (m-f); **Bandas Tioureido:** I: 1502 (d), II: no asignable, III: no asignable, IV: 723 (m); $\nu_{\text{C=C}}$ (2-furoilo): 1467 (f); ν_{furano} (respiración del anillo): 1149 (m); ν_{naftil} (respiración del anillo): 1017 (m); $\pi_{\text{C=S}}$: 563 (d); $\delta_{\text{C=S}}$: no asignable; δ_{NCN} : 302 (d) [220].

RMN- ^{13}C (DMSO- d_6) δ (ppm): 112.4 (C4); 118.5 (C3); 121.9, 124.4, 125.1, 126.0, 126.4, 127.1, 128.0 (C8, C9, C10, C12, C13, C14, C15); 128.4 (C11); 133.4 (C16); 133.9 (C7); 144.5 (C2); 148.1 (C5); 157.5 C=O(1); 180.4 C=S(6) [175].

RMN- ^1H (DMSO- d_6) δ (ppm): 6.79 d (1H⁺) (4); 7.81 d (1H⁺) (3); 8.10 s (1H⁺) (5); 7.60-7.92 m (7H⁺) (8, 9, 10, 12, 13, 14, 15); 11.50 s NH-1(17); 12.48 s NH-3(18) [175].

☞ 1-furoil-3-(*p*-tetradecilfenil)-tiourea (8)



F. Global: $\text{C}_{26}\text{H}_{39}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$

% Rendimiento: 93

Punto de Fusión ($^{\circ}\text{C}$): 88-89

R_f (cloroformo saturado en agua): 0.82; **R_f (acetona (10): metanol (1)):** 0.64

Análisis Elemental (%): N: 6.61 (Teór.: 6.32); C: 70.81 (Teór.: 70.43); H: 8.52 (Teór.: 8.80); S: 7.03 (Teór.: 7.22).

FTIR (KBr) cm^{-1} : ν_{NH} (libre): 3292 (d); ν_{NH} (asoc.): 3125(d); ν_{CH} (arom.): 3054 (d); ν_{as} (CH_3): 2957 (d-m); ν_{as} (CH_2): 2918 (f); ν_{s} (CH_2): 2848 (f); $\nu_{\text{C=O}}$: 1665 (m-f), $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1600 (f), 1583 (f); **Bandas**

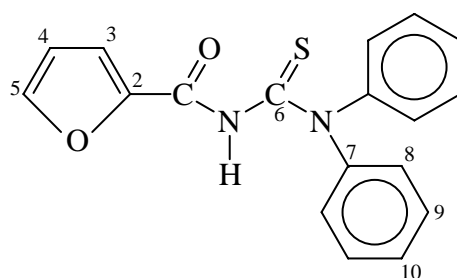
Tioureido: I: 1523 (f), II: 1347 (f), III: 1179 (f), IV: 720 (m); ν_{furan} (respiración del anillo): 1011 (m); ω_{CH} , δ_{CH} (aromáticos): 759 (f), 687 (m) [220].

Raman (cm^{-1}): $\nu_{\text{C=O}}$: 1669 (d-m); $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1611 (f), 1581 (m-f), **Bandas Tioureido:** I: 1513 (f), II: 1315 (f), III: 1182 (f), IV: 743 (m); $\nu_{\text{C=C}}$ (2-furoilo): 1476 (f); ν_{benceno} (respiración del anillo): 1137 (m); $\pi_{\text{C=S}}$: 562 (d); $\delta_{\text{C=S}}$: 385 (d); δ_{NCN} : 303 (d) [220].

RMN- ^{13}C (CDCl_3) δ (ppm): 14.1 ($\text{C1}'$); 22.7 ($\text{C2}'$); 29.7 ($\text{C3}'\text{-C11}'$); 31.3 ($\text{C12}'$); 31.9 ($\text{C13}'$); 35.5 ($\text{C14}'$); 113.4 (C4); 118.8 (C3); 123.9 (C8); 128.8 (C9); 135.2 (C7); 141.9 (C10); 145.0 (C2); 146.4 (C5); 156.7 C=O(1) ; 177.8 C=S(6) [175].

RMN- ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 0.83 m (3H^+) ($1'$); 1.26 m (22H^+) ($2'\text{-}12'$); 1.63 m (2H^+) ($13'$); 2.61 m (2H^+) ($14'$); 6.63 dd (1H^+) (4); 7.21 d (2H^+) (9); 7.38 d (1H^+) (3); 7.58 d (2H^+) (8); 7.62 dd (1H^+) (5); 9.20 s NH-1(11) ; 12.23 s NH-3(12) [175].

☞ 1-furoil-3,3-difeniltiourea (9)



F. Global: $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$

% Rendimiento: 93

Punto de Fusión ($^{\circ}\text{C}$): 140-141; Lit.: 139-140 [140]

Rf (cloroformo saturado en agua): 0.34; **Rf (acetona (10): metanol (1)):** 0.21

FTIR (KBr) cm^{-1} : ν_{NH} (libre): 3300 (d), ν_{NH} (asoc.): 3129 (d-m), 3115(d); ν_{CH} (arom.): 3045 (d); $\nu_{\text{C=O}}$: 1697 (m-f), $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1588 (f); **Bandas Tioureido:** I: 1502 (f), II: no asignable, III: no

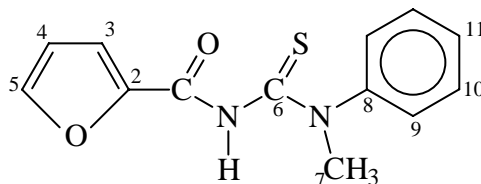
asignable, IV: 710 (m); ν_{benceno} (respiración del anillo): 1023 (m); ω_{CH} , δ_{CH} (aromáticos): 762 (m), 696 (m-f) [220].

Raman (cm^{-1}): $\nu_{\text{C=O}}$: 1700 (d-m); $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1592 (m-f), **Bandas Tioureido:** I: 1502 (f), II: 1373 (f), III: 1175 (f), IV: 710 (m); $\nu_{\text{C=C}}$ (2-furoilo): 1468 (f); ν_{furano} (respiración del anillo): 1148 (m); ν_{benceno} (respiración del anillo) 1003 (m); $\pi_{\text{C=S}}$: 565 (d); $\delta_{\text{C=S}}$: 356 (d); δ_{NCN} : 310 (d) [220].

RMN- ^{13}C (DMSO- d_6) δ (ppm): 111.8 (C4); 116.3 (C3); 126.5, 126.8, 128.9 (C8, C9, C10); 145.3 (C7); 145.5 (C2); 146.6 (C5); 153.1 C=O(1); 182.8 C=S(6) [175].

RMN - ^1H (DMSO- d_6) δ (ppm): 6.58 dd (1H⁺) (4); 7.15-7.40 m (11H⁺) (3, 8, 9, 10); 7.82 d (1H⁺) (5); 11.04 s NH [175].

☞ 1-furoil-3-fenil-3-metiltiourea (10)



F. Global: $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$

% Rendimiento: 81

Punto de Fusión ($^{\circ}\text{C}$): 101-102; Lit.: 98-99 [140]

Rf (cloroformo saturado en agua): 0.25; **Rf (acetona (10): metanol (1)):** 0.19

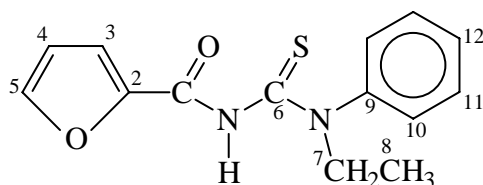
FTIR (KBr) cm^{-1} : ν_{NH} (libre): 3271 (d); ν_{NH} (asoc.): 3129 (d-m), 3115(d); ν_{CH} (arom.): 3019 (d); $\nu_{\text{C=O}}$: 1667 (m-f), $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1584 (f); **Bandas Tioureido:** I: 1504 (f), II: 1329 (f), III: 1178 (f), IV: 750 (m); ν_{benceno} (respiración del anillo): 1013 (m); ω_{CH} , δ_{CH} (aromáticos): 767 (m), 693 (m-f) [220].

Raman (cm^{-1}): $\nu_{\text{C=O}}$: 1665 (d-m); $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1584 (m-f), **Bandas Tioureido:** I: 1546 (f), II: 1331 (f), III: 1182 (f), IV: 750 (m); $\nu_{\text{C=C}}$ (2-furoilo): 1474 (f); ν_{furano} (respiración del anillo): 1027 (m); ν_{benceno} (respiración del anillo): 1002 (m); $\pi_{\text{C=S}}$: 548 (d); $\delta_{\text{C=S}}$: 357 (d); δ_{NCN} : 291 (d) [220].

RMN-¹³C (DMSO-*d*₆) δ (ppm): 111.8 (C4); 116.3 (C3); 126.5, 126.8, 128.9 (C8, C9, C10); 145.3 (C7); 145.5 (C2); 146.6 (C5); 153.1 C=O(1); 182.8 C=S(6) [175].

RMN - ¹H (DMSO-*d*₆) δ(ppm): 3.65 s (3H⁺) (7); 6.57 d (1H⁺) (4); 7.21-7.40 m (6H⁺) (3, 9, 10, 11); 7.81 s (1H⁺) (5); 10.63 s NH [175].

☞ 1-furoil-3-etil-3-feniltiourea (11)



F. Global: C₁₄H₁₄O₂N₂S

% Rendimiento: 93

Punto de Fusión (°C): 132-133

Rf (cloroformo saturado en agua): 0.33; **Rf (acetona (10): metanol (1)):** 0.20

Análisis Elemental (%): N: 10.15 (Teór.: 10.22); C: 61.84 (Teór.: 61.31); H: 5.08 (Teór.: 5.11); S: 11.31 (Teór.: 11.68).

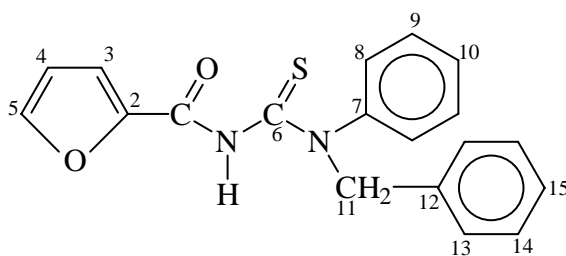
FTIR (KBr) cm⁻¹: ν_{NH} (libre): 3378; ν_{NH} (asoc.): 3148 (d-m), 3109(d); ν_{CH} (arom.): 3049 (d); ν_{as}(CH₃): 2982 (d); ν_{as}(CH₂): 2937 (d); ν_{C=O}: 1666 (m-f), ν_{C=C} (arom.): 1590 (f), 1570 (f); **Bandas Tioureido:** I: 1507 (f), II: 1351 (f), III: 1185 (f), IV: 701 (m); ν_{benceno} (respiración del anillo): 1028 (m); ω_{CH}, δ_{CH} (aromáticos): 764 (m), 696 (m-f) [220].

Raman (cm⁻¹): ν_{C=O}: 1666 (d-m); ν_{C=C} (arom.): 1580 (f), **Bandas Tioureido:** I: 1518 (f), II: 1392 (f), III: 1186 (f), IV: 701 (m); ν_{C=C} (2-furoilo): 1469 (f); ν_{furano} (respiración del anillo): 1131 (m); ν_{benceno} (respiración del anillo) 1000 (m); π_{C=S}: 557 (d); δ_{C=S}: 351 (d); δ_{NCN}: 291 (d) [220].

RMN- ^{13}C (DMSO- d_6) δ (ppm): 10.8 (C8); 51.1 (C7); 111.6 (C4); 115.6 (C3); 125.8, 127.1, 128.5 (C10, C11, C12); 142.6 (C9); 145.7 (C2); 146.2 (C5); 153.0 C=O(1); 180.2 C=S(6) [175].

RMN- ^1H (DMSO- d_6) δ (ppm): 1.15 t (3H $^+$) (8); 4.22 c (2H $^+$) (7); 6.65 dd (1H $^+$) (4); 7.18 d (1H $^+$) (3); 7.21-7.26 m (3H $^+$) (11, 12); 7.36 t (2H $^+$) (10); 7.78 d (1H $^+$) (5); 10.54 s NH [175].

☞ 1-furoil-3-bencil-3-feniltiourea (12)



F. Global: $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$

% Rendimiento: 88

Punto de Fusión ($^{\circ}\text{C}$): 127-128; Lit.: 124 [140].

R_f (cloroformo saturado en agua): 0.43; **R_f (acetona (10) : metanol (1)):** 0.27

Análisis Elemental (%): N: 10.74 (Teór.: 10.76); C: 59.95 (Teór.: 60.00); H: 4.60 (Teór.: 4.62); S: 11.21 (Teór.: 11.31).

FTIR (KBr) cm^{-1} : ν_{NH} (libre): 3371 (d); ν_{NH} (asoc.): 3136 (d-m), 3117(d); ν_{CH} (arom.): 3053 (d); $\nu_{\text{C=O}}$: 1709 (m-f), $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1586 (f); **Bandas Tioureido:** I: 1525 (f), II: 1348 (f), III: 1195 (f), IV: 713 (m); ν_{benceno} (respiración del anillo): 1025 (m); ω_{CH} , δ_{CH} (aromáticos): 780 (m), 696 (m-f) [220].

Raman (cm^{-1}): $\nu_{\text{C=O}}$: 1704 (d-m); $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1585 (m-f), **Bandas Tioureido:** I: 1527 (f), II: 1395 (f), III: 1177 (f), IV: 743 (m); $\nu_{\text{C=C}}$ (2-furoilo): 1471 (f); ν_{furano} (respiración del anillo): no asignable; ν_{benceno} (respiración del anillo): 1002 (m); $\pi_{\text{C=S}}$: 551 (d); $\delta_{\text{C=S}}$: 360 (d); δ_{NCN} : 292 (d) [220].

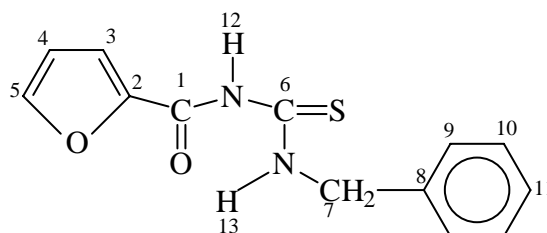
RMN-¹³C (DMSO-*d*₆) δ (ppm): 58.9 (C11); 111.6 (C4); 115.7 (C3); 125.4, 126.9, 127.3, 127.9, 128.2 (C8, C9, C10, C13, C14, C15); 135.1 (C12); 142.9 (C7); 145.6 (C2); 146.1 (C5); 153.2 C=O(1); 181.8 C=S(6) [175].

RMN-¹H (DMSO-*d*₆) δ(ppm): 5.57 s (2H⁺) (11); 6.54 dd (1H⁺) (4); 7.10-7.39 m (11H⁺) (3, 8, 9, 10, 13, 14, 15); 7.77 s (1H⁺) (5); 10.58 s NH [175].

Síntesis de 1-furoiltiureas 3-monosustituidas (Serie 1) y 3,3-disustituidas (Serie 2) a partir de aminas alifáticas [144]

En un matraz redondo de dos bocas de 100 mL, equipado con embudo gotero y condensador con tubo de cloruro de calcio, se colocan 0.03 mol (3.8 g, 2.9 mL) de cloruro de furoilo disueltos en 15 mL de acetona y se adiciona una disolución de 0.03 mol (2.28 g) de tiocianato de amonio seco en 25 mL de acetona. Aparece un abundante precipitado blanco de cloruro de amonio que indica la formación de isotiocianato de furoilo. El matraz se enfría a -10°C y se añade lentamente y agitando, una disolución fría de 0.04 mol de la amina en 15 mL de acetona. Terminada la adición de la amina, la mezcla de reacción se deja reposar durante unos minutos en agua fría, a 10°C aproximadamente, y se refluja de 2 a 3 minutos con posterioridad. El contenido del matraz se enfría y se vierte sobre 600 mL de agua helada, lentamente y agitando. Frecuentemente se forman aceites de difícil cristalización. En estos casos, la adición de la mezcla de reacción al agua debe ser mucho más lenta. Los cristales que precipitan se filtran, se lavan con agua varias veces, se secan al aire y se colocan en una desecadora con sulfato de sodio anhidro durante 4 días; rendimiento crudo: 20-70 %.

☞ **1-furoil-3-benciltiourea (13)**



F. Global: $C_{13}H_{12}O_2N_2S$

% Rendimiento: 70

Punto de Fusión (°C): 129-130; Lit.: 122 [140]

Rf (cloroformo saturado en agua): 0.71; **Rf (acetona (10): metanol (1)):** 0.52

Análisis Elemental (%): N: 8.23 (Teór.: 8.33); C: 67.73 (Teór.: 67.86); H: 4.75 (Teór.: 4.46); S: 9.34 (Teór.: 9.52).

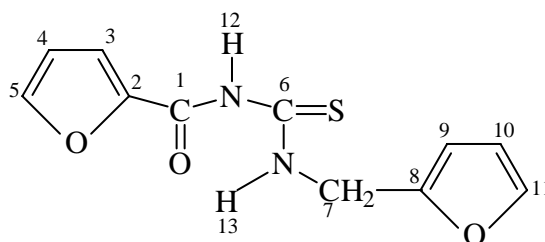
FTIR (KBr) cm^{-1} : ν_{NH} (libre): 3354(d); ν_{NH} (asoc.): 3129 (d-m), 3115(d); ν_{CH} (arom.): 3036 (d); ν_{as} (CH₂): 2922 (d); $\nu_{C=O}$: 1667 (m-f), $\nu_{C=C}$ (arom.): 1580 (f); δ_{CH_2, CH_3} : 1467 (f); **Bandas Tioureido:** I: 1504 (f), II: 1329 (f), III: 1178 (f), IV: 746 (m); $\nu_{benceno}$ (respiración del anillo): 1013 (m); ω_{CH} , δ_{CH} (aromáticos): 752 (m), 696 (m-f) [220].

Raman (cm^{-1}): $\nu_{C=O}$: 1665 (d-m); $\nu_{C=C}$ (arom.): 1584 (m-f), **Bandas Tioureido:** I: 1516 (f), II: 1331 (f), III: 1182 (f), IV: 750 (m); $\nu_{C=C}$ (2-furoilo): 1474 (f); ν_{furano} (respiración del anillo): 1155 (m); $\nu_{benceno}$ (respiración del anillo): 1002 (m); $\pi_{C=S}$: 596 (d); $\delta_{C=S}$: 356 (d); δ_{NCN} : 310 (d) [220].

RMN- ^{13}C (DMSO- d_6) δ (ppm): 47.9 (C7); 112.3 (C4); 118.0 (C3), 126.9, 127.2, 128.2 (C9, C10, C11); 137.0 (C8); 144.4 (C2); 147.8 (C5); 157.2 C=O(1); 179.9 C=S(6) [175].

RMN- 1H (DMSO- d_6) δ (ppm): 4.88 d (2H⁺) (7); 6.71 dd (1H⁺) (4); 7.27-7.37 m (5H⁺) (9, 10, 11); 7.82 d (1H⁺) (3); 8.01 d (1H⁺) (5); 11.04 t NH-3(13); 11.13 s NH-1(12) [175].

☞ **1-furoil-3-furfuriltiourea (14)**



F. Global: $C_{11}H_{10}O_3N_2S$

% Rendimiento: 80

Punto de Fusión (°C): 79-80

Rf (cloroformo saturado en agua): 0.67; **Rf (acetona (10): metanol (1)):** 0.52

Análisis Elemental (%): N: 11.21 (Teór.: 11.20); C: 52.83 (Teór.: 52.80); H: 4.07 (Teór.: 4.00); S: 12.81 (Teór.: 12.80).

FTIR (KBr) cm^{-1} : ν_{NH} (libre): 3270 (d); ν_{NH} (asoc.): 3133 (d-m), 3114(d); ν_{CH} (arom.): 3033 (d); $\nu_{C=O}$: 1667 (m-f), $\nu_{C=C}$ (arom.): 1557 (f); δ_{CH_2, CH_3} : 1462 (f); **Bandas Tioureido:** I: 1507 (f), II: no assignable (f), III: 1178 (f), IV: 747 (m); ω_{CH} , δ_{CH} (aromáticos): 765 [220].

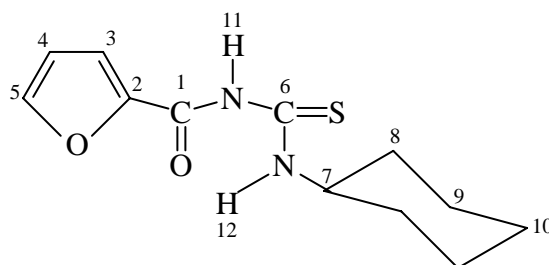
Raman (cm^{-1}): $\nu_{C=O}$: 1666 (d-m); $\nu_{C=C}$ (arom.): 1600 (f), 1565 (m-f), **Bandas Tioureido:** I: 1506 (f), II: 1324 (f), III: 1181 (f), IV: 749 (m); $\nu_{C=C}$ (2-furoilo): 1474 (f); ν_{furano} (respiración del anillo): 1144 (m); $\pi_{C=S}$: 595 (d); $\delta_{C=S}$: 355 (d); δ_{NCN} : 295 (d) [220].

RMN- ^{13}C (DMSO- d_6) δ (ppm): 41.3 (C7); 107.8 (C10); 110.2 (C9); 112.2 (C4); 118,1 (C3); 142.3 (C11); 144.4 (C2); 147.8 (C5); 149.7 (C8); 157.3 C=O(1); 179.9 C=S(6) [175].

RMN- 1H (DMSO- d_6) δ (ppm): 4.87 d (2H⁺) (7); 6.40-6.42 m (2H⁺) (9, 10); 6.69 dd (1H⁺) (4); 7.61 d (1H⁺) (11); 7.79 d (1H⁺) (3); 7.98 d (1H⁺) (5); 10.94 t NH-3(13); 11.11 s NH-1(12) [175].

RMN ^{13}C (sólido) δ (ppm): 158.0 C=O(1), 179.8 C=S(6) [221].

☞ **1-furoil-3-ciclohexiltiourea (15)**



F. Global: $C_{12}H_{16}O_2N_2S$

% Rendimiento: 53

Punto de Fusión (°C): 70-71

R_f (cloroformo saturado en agua): 0.71; **R_f (acetona (10): metanol (1)):** 0.56

Análisis Elemental (%): N: 11.08 (Teór.: 11.11); C: 57.28 (Teór.: 57.14); H: 6.18 (Teór.: 6.35); S: 12.36 (Teór.: 12.70).

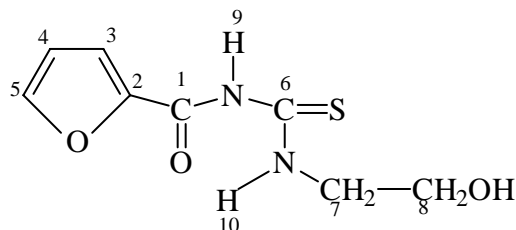
FTIR (KBr) cm^{-1} : ν_{NH} (libre): 3318 (d); ν_{NH} (asoc.): 3139 (d-m), 3121(d); ν_{CH} (arom.): 3060 (d); $\nu_{as(CH_2)}$: 2932 (f), $\nu_{s(CH_2)}$: 2855 (f); $\nu_{C=O}$: 1666 (m-f), $\nu_{C=C}$ (arom.): 1589 (f); **Bandas Tioureido:** I: 1515 (f), II: 1345 (f), III: 1193 (f), IV: 756 (m) [220].

Raman (cm^{-1}): $\nu_{C=O}$: 1659 (d-m); $\nu_{C=C}$ (arom.): 1600 (f), 1565 (m-f); δ_{CH_2, CH_3} : 1475 (f); **Bandas Tioureido:** I: 1540 (f), II: 1346 (f), III: 1170 (f), IV: 759 (m); $\nu_{C=C}$ (2-furoilo): 1476 (f); ν_{furan} (respiración del anillo): 1143 (m); $\pi_{C=S}$: 547 (d); $\delta_{C=S}$: 367 (d); δ_{NCN} : 289 (d) [220].

RMN- ^{13}C (DMSO- d_6) δ (ppm): 23.6 (C10); 24.7 (C9); 30.5 (C8); 52.7 (C7); 112.0 (C4); 118.0 (C3); 144.4 (C2); 147.9 (C5); 157.5 C=O(1); 178.1 C=S(6) [175].

RMN- 1H (DMSO- d_6) δ (ppm): 1.15-1.70 m (6H⁺) (9, 10); 1.64 m (10); 1.93 m (4H⁺) (8); 4.17 t (1H⁺) (7); 6.71 dd (1H⁺) (4); 7.78 d (1H⁺) (3); 8.02 d (1H⁺) (5); 10.69 d NH-3(12); 10.96 s NH-1(1) [175].

☞ **1-furoil-3-(2-hidroxietil)-tiourea (16)**



F. Global: $C_8H_{10}O_3N_2S$

% Rendimiento: 54

Punto de Fusión (°C): 125-126

Rf (cloroformo saturado en agua): 0.12; **Rf (acetona (10): metanol (1)):** 0.10

Análisis Elemental (%): N: 12.97 (Teór.: 13.08); C: 44.93 (Teór.: 44.85); H: 4.79 (Teór.: 4.67); S: 14.83 (Teór.: 14.95).

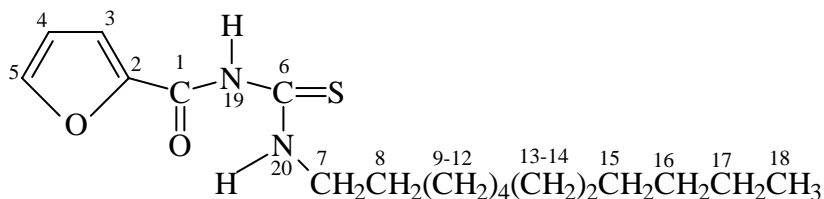
FTIR (KBr) cm^{-1} : ν_{OH} (asoc.): 3300-3500 (d, ancha); ν_{NH} (libre): 3235 (d); ν_{NH} (asoc.): 3131 (d-m); ν_{CH} (arom.): 3056 (d); $\nu_{as(CH_2)}$: 2948 (d); $\nu_{C=O}$: 1668 (m-f), $\nu_{C=C}$ (arom.): 1594 (f); **Bandas Tioureido:** I: 1532 (f), II: 1375 (f), III: 1186 (f), IV: 749 (m); ν_{CO} : 1044 (f) [220].

Raman (cm^{-1}): $\nu_{C=O}$: 1663 (d-m); $\nu_{C=C}$ (arom.): 1600 (f), 1565 (m-f), **Bandas Tioureido:** I: 1536 (f), II: 1382 (m), III: 1183 (f), IV: 752 (m); $\nu_{C=C}$ (2-furoilo): 1474 (f); ν_{furano} (respiración del anillo): 1153 (m); $\pi_{C=S}$: 597 (d); $\delta_{C=S}$: 374 (d); δ_{NCN} : 323 (d) [220].

RMN- ^{13}C (DMSO- d_6) δ (ppm): 47.3 (C7); 58.1 (C8); 112.3 (C4); 118.0 (C3); 144.5 (C2); 147.8 (C5); 157.3 C=O(1); 179.6 C=S(6) [175].

RMN- 1H (DMSO- d_6) δ (ppm): 2.55 t (2H⁺) (7); 3.36 t (2H⁺) (8); 6.69 dd (1H⁺) (4); 7.73 dd (1H⁺) (3); 7.97 d (1H⁺) (5); 10.77 t NH-3(10); 10.90 s NH-1(9) [175].

☞ **1-furoil-3-dodeciltiourea (17)**



F. Global: $C_{18}H_{30}O_2N_2S$

% Rendimiento: 90

Punto de Fusión (°C): 52-53

Rf (cloroformo saturado en agua): 0.78; **Rf (acetona (10): metanol (1)):** 0.66

Análisis Elemental (%): N: 8.12 (Teór.: 8.28); C: 64.03 (Teór.: 63.90); H: 8.93 (Teór.: 8.88); S: 9.30 (Teór.: 9.47).

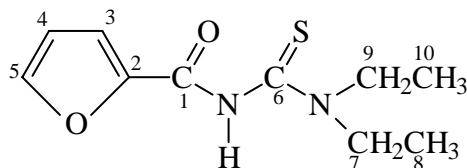
FTIR (KBr) cm^{-1} : ν_{NH} (libre): 3306 (d); ν_{NH} (asoc.): 3190 (d); $\nu_{as(CH_2)}$: 2918 (f), $\nu_{s(CH_2)}$: 2847 (m-f); $\nu_{C=O}$: 1673 (m-f), $\nu_{C=C}$ (arom.): 1587 (f); δ_{CH_2, CH_3} : 1469 (m-f); **Bandas Tioureido:** I: 1538 (f), II: 1341 (f), III: 1177 (f), IV: 753 (m) [220].

Raman (cm^{-1}): $\nu_{C=O}$: 1669 (d-m); $\nu_{C=C}$ (arom.): 1582 (f); **Bandas Tioureido:** I: 1542 (f), II: 1328 (f), III: 1172 (f), IV: 743 (m); $\nu_{C=C}$ (2-furoilo): 1475 (f); ν_{furan} (respiración del anillo): 1128 (m); $\pi_{C=S}$: 597 (d); $\delta_{C=S}$: no asignable; δ_{NCN} : 270 (d) [220].

RMN- ^{13}C (DMSO- d_6) δ (ppm): 13.9 (C18); 22.1 (C17); 26.3 (C16); 28.6 (C15); 28.7 (C13, C14); 29.0 (C9, C10, C11, C12); 31.3 (C8); 44.7 (C7); 112.5 (C4); 118.1 (C3); 148.1 (C5, C2); 157.5 C=O(1); 179.60 C=S(6) [175].

RMN- 1H (DMSO- d_6) δ (ppm): 0.83 t (3H⁺) (18); 1.21-1.26 m (18H⁺) (9-17); 1.58 t (2H⁺) (8); 3.56 c (2H⁺)(7); 6.70 dd (1H⁺) (4); 7.76 dd (1H⁺) (3); 8.00 d (1H⁺) (5); 10.60 t NH-3(20); 10.90 s NH-1(19) [175].

☞ **1-furoil-3,3-dietiltiourea (18)**



F. Global: $C_{10}H_{14}O_2N_2S$

% Rendimiento: 34; Lit.: 32 [219].

Punto de Fusión ($^{\circ}C$): 78-79; Lit.: 79 [219]

Rf (cloroformo saturado en agua): 0.42; **Rf (acetona (10): metanol (1)):** 0.24

FTIR (KBr) cm^{-1} : ν_{NH} (libre): 3361 (d); ν_{NH} (asoc.): 3137; ν_{CH} (arom.): 3050 (d); $\nu_{as(CH_3)}$: 2966 (m); $\nu_{as(CH_2)}$: 2933 (m); $\nu_{s(CH_2)}$: 2860 (d); $\nu_{C=O}$: 1667 (m-f); $\nu_{C=C}$ (arom.): 1591 (f); δ_{CH_2, CH_3} : 1439-1460 (f); **Bandas Tioureido:** I: 1531 (f), II: 1353 (f), III: 1177 (f), IV: 693 (m) [220].

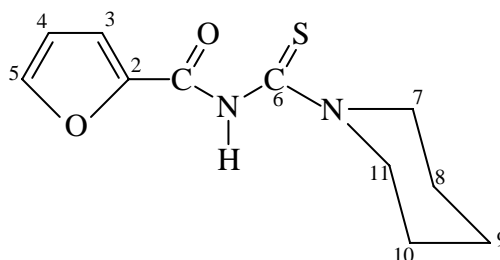
Raman (cm^{-1}): $\nu_{C=O}$: 1666 (d-m); $\nu_{C=C}$ (arom.): 1590 (f), **Bandas Tioureido:** I: 1524 (f), II: 1381 (f), III: 1177 (f), IV: 693 (m); $\nu_{C=C}$ (2-furoilo): 1482 (f); ν_{furano} (respiración del anillo): 1134 (m); $\pi_{C=S}$: 530 (d); $\delta_{C=S}$: 358 (d); δ_{NCN} : 305 (d) [220].

RMN- ^{13}C (DMSO- d_6) δ (ppm): 10.7 (C10 o C8); 12.9 (C10 o C8); 46.3 (C7 o C9); 46.9 (C7 o C9); 111.7 (C4); 115.5 (C3); 146.0 (C2); 146.1 (C5); 154.4 C=O(1); 179.1 C=S(6) [175].

RMN- 1H (DMSO- d_6) δ (ppm): 1.20 t (6H⁺) (8, 10); 3.50 c (2H⁺) (7 o 9); 3.92 c (2H⁺) (7 o 9); 6.66 dd (1H⁺) (4); 7.40 dd (1H⁺) (3); 7.91 d (1H⁺) (5); 10.39 s NH [175].

RMN - ^{13}C (sólido) δ (ppm): 153.9 C=O(1), 178.7 C=S(6) [221].

☞ **1-furoil-3-piperidiniltiourea (19)**



F. Global: $C_{11}H_{14}O_2N_2S$

% Rendimiento: 19

Punto de Fusión ($^{\circ}C$): 120-121

R_f (cloroformo saturado en agua): 0.45; **R_f (acetona (10): metanol (1)):** 0.29

Análisis Elemental (%): N: 11.63 (Teór.: 11.76); C: 55.23 (Teór.: 55.46); H: 5.90 (Teór.: 5.88); S: 13.32 (Teór.: 13.45).

FTIR (KBr) cm^{-1} : ν_{NH} (libre): 3354 (d), 3213 (d); ν_{NH} (asoc.): 3147 (d-m), 3131(d); ν_{CH} (arom.): 3085 (d); $\nu_{as(CH_2)}$: 2938 (d), $\nu_{s(CH_2)}$: 2855 (d); $\nu_{C=O}$: 1657 (m-f), $\nu_{C=C}$ (arom.): 1585 (f); δ_{CH_2, CH_3} : 1448 (m-f); **Bandas Tioureido:** I: 1522 (f); II: no asignable; III: 1176 (f), IV: 699 (m) [220].

Raman (cm^{-1}): $\nu_{C=O}$: 16525 (d-m); $\nu_{C=C}$ (arom.): 1585 (m-f), **Bandas Tioureido:** I: 1516 (f), II: 1385 (f), III: 1175 (f), IV: 699 (m); $\nu_{C=C}$ (2-furoilo): 1481 (f); ν_{furano} (respiración del anillo): 1126 (m); $\pi_{C=S}$: 598 (d); $\delta_{C=S}$: 369 (d); δ_{NCN} : no asignable [220].

RMN- ^{13}C (DMSO- d_6) δ (ppm): 23.0 (C9); 24.8 (C8 o C10); 25.6 (C8 o C10); 50.9 (C7 o C11); 51.2 (C7 o C11); 111.9 (C4); 116.1 (C3); 145.7 (C2); 146.5 (C5); 153.8 C=O(1); 177.5 C=S(6) [175].

RMN- 1H (DMSO- d_6) δ (ppm): 1.61 s (6H⁺) (8, 9, 10); 3.51 s (2H⁺) (7 o 11); 4.09 s (2H⁺) (7 o 11); 6.67 dd (1H⁺) (4); 7.47 dd (1H⁺) (3); 7.93 dd (1H⁺) (5); 10.51 s NH [175].

RMN- ^{13}C (sólido) δ (ppm): 155.9 C=O(1), 176.9 C=S(6) [221].

Purificación

La purificación de las tioureas se llevó a cabo mediante recrystalización en etanol y se utilizó carbón activado. En las tioureas más insolubles, se adiciona un 20 % en volumen de dimetilformamida. Las tioureas precipitan en forma de agujas o escamas, ya sea por enfriamiento o evaporación lenta. El precipitado se filtra a vacío y se lava con etanol frío y éter etílico.



Criterio de pureza

La pureza de las tioureas fue verificada mediante la determinación del punto de fusión después de dos recrystalizaciones sucesivas. Y también por cromatografía de placa fina.

Síntesis de complejos de Cd(II) y Hg(II) con 1-furoiltioureas

A una disolución no saturada del derivado de la 1-furoiltiourea en etanol, bajo agitación magnética y a temperatura ambiente, se le añade una disolución etanólica del cloruro metálico (cadmio o mercurio) en relación equimolar metal:ligando 1:1. Después de 1 minuto aproximadamente, comienzan a aparecer los cristales del complejo, que precipitan en forma de agujas muy finas y pequeñas. El complejo se filtra por gravedad, se lava con etanol y se deja secar al aire. No se recrystaliza. Las mezclas de cloruro de cadmio con los compuestos **3,7,8,9,11,12** y **17** no formaron precipitado, aunque la disolución se tornó turbia. Algo similar ocurrió con las mezclas de cloruro de mercurio y los compuestos **3,7,8** y **17**. La síntesis con el compuesto **16** sólo se realizó con la sal de cadmio.

Complejos de Cd(II) (C1,C2,C4,C5,C6,C10,C13,C14,C15,C16,C18 y C19); rendimiento crudo: 39-95%.

Complejos de Hg(II) (H1,H2,H4,H5,H6,H9,H10,H11,H12,H13,H14,H15,H18 y H19); rendimiento crudo: 32-89%.

☞ C1 [221]

F. Global: $\text{Cd}_3\text{Cl}_6\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}_2$

% Rendimiento: 81

Punto de Fusión (°C): ~221 (desc.)

Análisis Elemental (%): N: 5.22 (Teór.: 5.37); C: 27.05 (Teór.: 27.62); H: 2.17 (Teór.: 1.92); S: 6.01 (Teór.: 6.14); Cd: 32.1 (Teór.: 32.3); Cd:S (EDS): 1.58.

FTIR (KBR) cm^{-1} : ν_{NH} (libre): 3348 (d), 3302 (d); ν_{NH} (asoc.): 3148 (d-m), 3124(d); ν_{CH} (arom.): 3052 (d); $\nu_{\text{C=O}}$: 1681 (m-f), $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1566 (f); **Bandas Tioureido:** I: 1536 (f), II: 1352 (f), III: 1176 (f); ν_{benceno} (respiración del anillo): 1019 (m); ω_{CH} , δ_{CH} (aromáticos): 764 (m), 687 (m-f).

Raman (cm^{-1}): $\nu_{\text{C=O}}$: 1692 (d-m); $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1597 (m-f), **Banda Tioureido: IV:** 726 (m); $\nu_{\text{C=C}}$ (2-furoilo): 1467 (f); ν_{furano} (respiración del anillo): 1158 (m); ν_{benceno} (respiración del anillo) 1003 (m); $\pi_{\text{C=S}}$: 536 (d); $\delta_{\text{C=S}}$: 382 (d); δ_{NCN} : 357 (d); $\nu_{\text{Cd-S}}$: 212 (m).

RMN- ^{13}C (sólido) δ (ppm): 158.1 C=O(1), 175.6 C=S(6).

☞ C2 [221]

F. Global: $\text{CdCl}_2\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3\text{S}$

% Rendimiento: 95

Punto de Fusión (°C): ~235 (desc.)

Análisis Elemental (%): N: 8.73 (Teór.: 8.85); C: 29.92 (Teór.: 30.33); H: 2.17 (Teór.: 1.90); S: 6.67 (Teór.: 6.74); Cd: 23.7 (Teór.: 23.7); Cd:S (EDS): 1.17.

FTIR (KBr) cm^{-1} : ν_{NH} (libre): 3405 (d), 3255 (d); ν_{NH} (asoc.): 3150 (d), 3125(d); $\nu_{\text{C=O}}$: 1701 (f); $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1587 (f); ν_{as} (NO_2): 1558 (m); ν_{s} (NO_2): 1354 (f); **Bandas Tioureido:** I: 1522 (f), II: 1351 (d), III: 1179 (f); ν_{benceno} (respiración del anillo): 1018 (m); $\nu_{\text{C-N}}$: 853 (m); ω_{CH} , δ_{CH} (aromáticos): 764.

Raman (cm^{-1}): $\nu_{\text{C=O}}$: 1687 (d-m); $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1607 (f), 1587 (m-f); **Banda Tioureido IV:** 747 (m); $\nu_{\text{C=C}}$ (2-furoilo): 1461 (f); ν_{furano} (respiración del anillo): 1148 (m); $\pi_{\text{C=S}}$: 531 (d); $\delta_{\text{C=S}}$: 367 (d); δ_{NCN} : 293 (d); $\nu_{\text{Cd-S}}$: 229 (m).

RMN- ^{13}C (sólido) δ (ppm): 156.9 C=O(1), 177.2 C=S(6).

☞ **C4** [221]

F. Global: $\text{Cd}_3\text{Cl}_6\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}_2\text{F}_6$

% Rendimiento: 44

Punto de Fusión ($^{\circ}\text{C}$): -215 (desc.)

Análisis Elemental (%): N: 4.71 (Teór.: 4.75); C: 26.09 (Teór.: 26.47); H: 1.70 (Teór.: 1.53); S: 5.42 (Teór.: 5.43); Cd: 27.8 (Teór.: 28.6); Cd:S (EDS): 1.68.

FTIR (KBr) cm^{-1} : ν_{NH} (libre): 3322 (d), 3275 (d); ν_{NH} (asoc.): 3159 (d-m), 3129(d); $\nu_{\text{C=O}}$: 1649 (m); $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1609 (m); **Bandas Tioureido:** I: 1535 (f), II: 1333 (f), III: 1200 (f); ν_{benceno} (respiración del anillo): 1008 (d); ω_{CH} , δ_{CH} (aromáticos): 788 (m).

Raman (cm^{-1}): $\nu_{\text{C=O}}$: 1656 (d-m); $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1596 (m-f); **Banda Tioureido IV:** 737 (m); $\nu_{\text{C=C}}$ (2-furoilo): 1469 (f); ν_{furano} (respiración del anillo): 1133 (m); ν_{benceno} (respiración del anillo): 1005 (m); $\pi_{\text{C=S}}$: 544 (d); $\delta_{\text{C=S}}$: 372 (d); δ_{NCN} : 317 (d); $\nu_{\text{Cd-S}}$: 222 (m).

C5 [221]

F. Global: $\text{Cd}_3\text{Cl}_6\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_6\text{S}_2$

% Rendimiento: 86

Punto de Fusión (°C): ~205 (desc.)

Análisis Elemental (%): N: 8.30 (Teór.: 8.04); C: 26.05 (Teór.: 25.27); H: 2.10 (Teór.: 1.72); S: 6.40 (Teór.: 6.13); Cd: 30.1 (Teór.: 32.3); Cd:S (EDS): 1.36.

FTIR (KBr) cm^{-1} : ν_{NH} (libre): 3254 (d); ν_{NH} (asoc.): 3128 (d-m); ν_{CH} (arom.): 3029 (d); $\nu_{\text{C=O}}$: 1709 (f); $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1610 (f), 1557(f); **Bandas Tioureido:** I: 1527 (f), II: 1322 (f), III: 1213 (f); ν_{piridina} (respiración del anillo): 1017 (m-f); ν_{CN} : 857; ω_{CH} , δ_{CH} (aromáticos): 767 (m-f).

Raman (cm^{-1}): $\nu_{\text{C=O}}$: 1708 (d-m); $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1609 (f), 1593 (m-f); **Banda Tioureido IV:** 791 (m); $\nu_{\text{C=C}}$ (2-furoilo): 1468 (f); ν_{piridina} (respiración del anillo): 1004 (m); $\pi_{\text{C=S}}$: 604 (d); $\delta_{\text{C=S}}$: 360 (d); δ_{NCN} : 312 (d); $\nu_{\text{Cd-S}}$: 207 (m).

RMN- ^{13}C (sólido) δ (ppm): 153.3 C=O(1), 175.1 C=S(6).

C6 [221]

F. Global: $\text{Cd}_3\text{Cl}_6\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}_2$

% Rendimiento: 77

Punto de Fusión (°C): ~210 (desc.)

Análisis Elemental (%): N: 5.11 (Teór.: 5.23); C: 28.41 (Teór.: 29.14); H: 2.52 (Teór.: 2.24); S: 5.85 (Teór.: 5.98); Cd: 31.3 (Teór.: 32.3); Cd:S (EDS): 1.63.

FTIR (KBr) cm^{-1} : ν_{NH} (libre): 3349 (d); 3289 (d); ν_{NH} (asoc.): 3147 (d-m), 3128(d); ν_{CH} (arom.): 3050 (d); $\nu_{\text{C=O}}$: 1688 (m-f), $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1615 (f), 1563 (f); **Bandas Tioureido:** I: 1536 (f), II: no asignable, III: 1171 (f); ν_{benceno} (respiración del anillo): 1016 (m); ω_{CH} , δ_{CH} (aromáticos): 765 (m).

Raman (cm^{-1}): $\nu_{\text{C=O}}$: 1692 (d-m); $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1588 (f), 1561 (m-f); **Banda Tioureido IV:** 728 (m); $\nu_{\text{C=C}}$ (2-furoilo): 1461 (f); ν_{benceno} (respiración del anillo): 1027 (m); $\pi_{\text{C=S}}$: 559 (d); $\delta_{\text{C=S}}$: 373 (d); δ_{NCN} : 310 (d); $\nu_{\text{Cd-S}}$: 214 (m).

RMN- ^{13}C (sólido) δ (ppm): 157.9 C=O(1), 175.5 C=S(6).

☞ **C10** [221]

F. Global: $\text{Cd}_2\text{Cl}_4\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$

% Rendimiento: 55

Punto de Fusión ($^{\circ}\text{C}$): ~166 (desc.)

Análisis Elemental (%): N: 4.08 (Teór.: 4.47); C: 23.75 (Teór.: 24.88); H: 1.97 (Teór.: 1.91); S: 4.72 (Teór.: 5.10); Cd: 36.9 (Teór.: 37.8); Cd:S (EDS): 2.15.

FTIR (KBr) cm^{-1} : ν_{NH} (libre): no asignable; ν_{NH} (asoc.): 3149 (d-m), 3114(d); ν_{CH} (arom.): 3047 (d); $\nu_{\text{C=O}}$: 1693 (m-f), $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1580 (f); **Bandas Tioureido:** I: 1522 (f), II: no asignable, III: 1187 (f); ν_{benceno} (respiración del anillo): 1011 (m); ω_{CH} , δ_{CH} (aromáticos): 770 (m), 691 (m-f).

Raman (cm^{-1}): $\nu_{\text{C=O}}$: 1679 (d-m); $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1581 (m-f), **Banda Tioureido IV:** 709 (m); $\nu_{\text{C=C}}$ (2-furoilo): 1470 (f); ν_{furano} (respiración del anillo): 1030 (m); ν_{benceno} (respiración del anillo): 1001 (m); $\pi_{\text{C=S}}$: 544 (d); $\delta_{\text{C=S}}$: 358 (d); δ_{NCN} : 303 (d); $\nu_{\text{Cd-S}}$: 228 (m).

☞ **C13** [221]

F. Global: $\text{CdCl}_2\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$

% Rendimiento: 71

Punto de Fusión ($^{\circ}\text{C}$): ~180 (desc.)

Análisis Elemental (%): N: 5.89 (Teór.: 4.63); C: 33.96 (Teór.: 35.16); H: 2.47 (Teór.: 2.31); S: 6.77 (Teór.: 5.29); Cd: 27.6 (Teór.: 25.3); Cd:S (EDS): 0.93.

FTIR (KBr) cm^{-1} : ν_{NH} (libre): 3279 (d); ν_{NH} (asoc.): 3121 (d-m), 3102(d); ν_{CH} (arom.): 3041 (d); ν_{as} (CH₂): 2924 (d); $\nu_{\text{C=O}}$: 1682 (m-f), $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1587 (f); $\delta_{\text{CH}_2, \text{CH}_3}$: 1462 (f); **Bandas Tioureido:** I: 1537 (f), II: 1331 (f), III: 1188 (f); ν_{benceno} (respiración del anillo): 1011 (m); ω_{CH} , δ_{CH} (aromáticos): 755 (m), 692 (m-f).

Raman (cm^{-1}): $\nu_{\text{C=O}}$: 1687 (d-m); $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1581 (m-f), **Banda Tioureido IV:** 737 (m); $\nu_{\text{C=C}}$ (2-furoilo): 1471 (f); ν_{furano} (respiración del anillo): 1149 (m); ν_{benceno} (respiración del anillo): 1003 (m); $\pi_{\text{C=S}}$: 615 (d); $\delta_{\text{C=S}}$: no asignable; δ_{NCN} : 307 (d); $\nu_{\text{Cd-S}}$: 219 (m).

☞ **C14** [221]

F. Global: $\text{CdCl}_2\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$

% Rendimiento: 69

Punto de Fusión ($^{\circ}\text{C}$): ~183 (desc.)

Análisis Elemental (%): N: 6.34 (Teór.: 6.46); C: 31.49 (Teór.: 30.44); H: 2.68 (Teór.: 2.31); S: 7.28 (Teór.: 7.38); Cd: 26.1 (Teór.: 25.9); Cd:S (EDS): 0.98.

FTIR (KBr) cm^{-1} : ν_{NH} (libre): 3318 (d); 3266 (d); ν_{NH} (asoc.): 3148 (d-m), 3121(d); $\nu_{\text{C=O}}$: 1685 (m-f), $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1553 (f); $\delta_{\text{CH}_2, \text{CH}_3}$: 1463 (f); **Bandas Tioureido:** I: 1537 (f), II: no asignable (f), III: 1192 (f); ν_{furano} (respiración del anillo): 1012 (d); ω_{CH} , δ_{CH} (aromáticos): 764 (f).

Raman (cm^{-1}): $\nu_{\text{C=O}}$: 1690 (d-m); $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1600 (f), 1565 (m-f), **Banda Tioureido IV:** 736 (m); $\nu_{\text{C=C}}$ (2-furoilo): 1464 (f); ν_{furano} (respiración del anillo): 1140 (m); $\pi_{\text{C=S}}$: 599 (d); $\delta_{\text{C=S}}$: 359 (d); δ_{NCN} : 305; $\nu_{\text{Cd-S}}$: 221 (m).

RMN- ^{13}C (sólido) δ (ppm): 158.2 C=O(1), 179.3 C=S(6).

☞ **C15** [221]

F. Global: $\text{Cd}_2\text{Cl}_4\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$

% Rendimiento: 47

Punto de Fusión (°C): ~198 (desc.)

Análisis Elemental (%): N: 4.42 (Teór.: 4.52); C: 22.71 (Teór.: 23.26); H: 2.97 (Teór.: 2.58); S: 5.12 (Teór.: 5.17); Cd: 36.4 (Teór.: 25.9); Cd:S (EDS): 1.98.

FTIR (KBr) cm^{-1} : ν_{NH} (libre): 3339 (d); ν_{NH} (asoc.): 3140 (d-m), 3114(d); ν_{CH} (arom.): 3057 (d); $\nu_{\text{as(CH}_2\text{)}}$: 2930 (f), $\nu_{\text{s(CH}_2\text{)}}$: 2857 (f); $\nu_{\text{C=O}}$: 1681 (m-f), $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1584 (f); **Bandas Tioureido:** I: 1517 (f), II: 1349 (f), III: 1199 (f).

Raman (cm^{-1}): $\nu_{\text{C=O}}$: 1684 (d-m); $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1597 (f), 1560 (m-f); $\delta_{\text{CH}_2, \text{CH}_3}$: 1471 (f); **Banda Tioureido IV:** 750 (m); $\nu_{\text{C=C}}$ (2-furoilo): 1471 (f); ν_{furano} (respiración del anillo): 1138 (m); $\pi_{\text{C=S}}$: 549 (d); $\delta_{\text{C=S}}$: 366 (d); δ_{NCN} : 305 (d); $\nu_{\text{Cd-S}}$: 208 (m).

☞ **C16** [221]

F. Global: $\text{CdCl}_2\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$

% Rendimiento: 91

Punto de Fusión (°C): ~222 (desc.)

Análisis Elemental (%): N: 6.75 (Teór.: 7.05); C: 23.92 (Teór.: 24.16); H: 2.64 (Teór.: 2.52); S: 7.95 (Teór.: 8.05); Cd: 27.6 (Teór.: 28.3); Cd:S (EDS): 0.92.

FTIR (KBr) cm^{-1} : ν_{OH} (asoc.): 3475 (d, ancha); ν_{NH} (libre): 3218 (d); ν_{NH} (asoc.): 3133 (d-m); ν_{CH} (arom.): 3056 (d); $\nu_{\text{as(CH}_2\text{)}}$: 2950 (d); $\nu_{\text{C=O}}$: 1680 (m-f), $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1586 (f); $\delta_{\text{s(CH}_2\text{)}}$: 1459 (d-m); **Bandas Tioureido:** I: 1526 (f), II: 1384 (f), III: 1188 (f); ν_{CO} : 1023 (f); ω_{CH} , δ_{CH} (aromáticos): 768.

Raman (cm^{-1}): $\nu_{\text{C=O}}$: 1679 (d-m); $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1568 (m-f); **Banda Tioureido IV:** 717 (m); $\nu_{\text{C=C}}$ (2-furoilo): 1471 (f); ν_{furano} (respiración del anillo): 1161 (m); $\pi_{\text{C=S}}$: 533 (d); $\delta_{\text{C=S}}$: no asignable; δ_{NCN} : 319 (d); $\nu_{\text{Cd-S}}$: 231 (m).

C18 [221]

F. Global: $\text{Cd}_2\text{Cl}_4\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$

% Rendimiento: 39

Punto de Fusión (°C): ~155 (desc.)

Análisis Elemental (%): N: 5.29 (Teór.: 4.72); C: 18.90 (Teór.: 20.23); H: 2.59 (Teór.: 2.36); S: 4.90 (Teór.: 5.40); Cd: 38.1 (Teór.: 37.9); Cd:S (EDS): 2.00.

FTIR (KBr) cm^{-1} : ν_{NH} (libre): 3367 (d), 3283 (d); ν_{NH} (asoc.): 3118; ν_{CH} (arom.): no assignable; $\nu_{\text{as(CH}_3\text{)}}$: 2978 (m); $\nu_{\text{as(CH}_2\text{)}}$: 2935 (m); $\nu_{\text{s(CH}_2\text{)}}$: 2862 (d); $\nu_{\text{C=O}}$: 1693 (m-f); $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1583 (f); $\delta_{\text{CH}_2, \text{CH}_3}$: 1440-1473 (f); **Bandas Tioureido:** I: 1538 (f), II: 1349 (f), III: 1186 (f); ν_{furano} (respiración del anillo): 1015 (d).

Raman (cm^{-1}): $\nu_{\text{as(CH}_3\text{)}}$: 2999 (d); $\nu_{\text{as(CH}_2\text{)}}$: 2944 (d); $\nu_{\text{C=O}}$: 1694 (d-m); $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1587 (f), **Banda Tioureido IV:** 686 (m); $\nu_{\text{C=C}}$ (2-furoilo): 1464 (f); $\pi_{\text{C=S}}$: no assignable; $\delta_{\text{C=S}}$: no assignable; δ_{NCN} : no assignable; $\nu_{\text{Cd-S}}$: 235 (m).

RMN- ^{13}C (sólido) δ (ppm): 157.8 C=O(1), 176.9 C=S(6).

C19 [221]

F. Global: $\text{Cd}_2\text{Cl}_4\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$

% Rendimiento: 48

Punto de Fusión (°C): ~163 (desc.)

Análisis Elemental (%): N: 5.70 (Teór.: 4.63); C: 21.33 (Teór.: 21.81); H: 2.47 (Teór.: 2.31); S: 4.79 (Teór.: 5.29); Cd: 36.4 (Teór.: 37.2); Cd:S (EDS): 1.70.

FTIR (KBr) cm^{-1} : ν_{NH} (libre): 3364 (d), 3216 (d); ν_{NH} (asoc.): 3144 (d-m), 3119(d); $\nu_{\text{as(CH}_2\text{)}}$: 2940 (d), $\nu_{\text{s(CH}_2\text{)}}$: 2864 (d); $\nu_{\text{C=O}}$: 1694 (m-f), $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1565 (f); δ_{CH_2} : 1470 (m-f); **Bandas Tioureido:** I: 1531 (f); II: no assignable; III: 1186 (f); ν_{furano} (respiración del anillo): 1019 (d-m).

Raman (cm^{-1}): $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$: 2965 (d); $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$: 2871 (d); $\nu_{\text{C=O}}$: 1697 (d-m); $\nu_{\text{C=C (arom.)}}$: 1588 (m-f),
Banda Tioureido IV: 693 (m); $\nu_{\text{C=C (2-furoilo)}}$: 1463 (f); $\pi_{\text{C=S}}$: 607 (d); $\delta_{\text{C=S}}$: no assignable; δ_{NCN} :
no assignable; $\nu_{\text{Cd-S}}$: 231 (m).
RMN- ^{13}C (sólido) δ (ppm): 156.3 C=O(1), 176.4 C=S(6).

☞ **H1** [221]

F. Global: $\text{HgCl}_2\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$

% Rendimiento: 80

Punto de Fusión ($^{\circ}\text{C}$): 124-125

Análisis Elemental (%): N: 5.45 (Teór.: 5.41); C: 27.53 (Teór.: 27.80); H: 2.06 (Teór.: 1.93);
S: 6.36 (Teór.: 6.18); Hg: 36.7 (Teór.: 38.7); Hg:S (EDS): 0.81.

FTIR (KBR) cm^{-1} : $\nu_{\text{NH (libre)}}$: 3350 (d), 3301 (d); $\nu_{\text{NH (asoc.)}}$: 3147 (d-m), 3119(d); $\nu_{\text{CH (arom.)}}$: 3052
(d); $\nu_{\text{C=O}}$: 1692 (m-f), $\nu_{\text{C=C (arom.)}}$: 1566 (f); **Bandas Tioureido:** I: 1538 (f), II: 1339 (f), III: 1169
(f); $\nu_{\text{benceno (respiración del anillo)}}$: 1019 (m); ω_{CH} , $\delta_{\text{CH (aromáticos)}}$: 764 (m), 687 (m-f).

Raman (cm^{-1}): $\nu_{\text{C=O}}$: 1693 (d-m); $\nu_{\text{C=C (arom.)}}$: 1597 (m-f), **Banda Tioureido IV:** 710 (m); $\nu_{\text{C=C (2-furoilo)}}$: 1467 (f); $\nu_{\text{furano (respiración del anillo)}}$: 1158 (m); $\nu_{\text{benceno (respiración del anillo)}}$: 1003 (m); $\pi_{\text{C=S}}$:
535 (d); $\delta_{\text{C=S}}$: 379 (d); δ_{NCN} : no assignable; $\nu_{\text{Hg-S}}$: 302 (m).

☞ **H2** [221]

F. Global: $\text{HgCl}_2\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_6\text{S}_2$

% Rendimiento: 70

Punto de Fusión ($^{\circ}\text{C}$): ~250 (desc.)

Análisis Elemental (%): N: 9.82 (Teór.: 9.83); C: 33.11 (Teór.: 33.72); H: 2.20 (Teór.: 2.11);
S: 7.75 (Teór.: 7.49); Hg: 23.7 (Teór.: 23.5); Hg:S (EDS): 0.56.

FTIR (KBr) cm^{-1} : ν_{NH} (libre): 3391 (d), 3259 (d); ν_{NH} (asoc.): 3136 (d); $\nu_{\text{C=O}}$: 1694 (f); $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1587 (f); ν_{as} (NO_2): 1558 (m); ν_{s} (NO_2): 1354 (f); **Bandas Tioureido:** I: 1531 (f), II: 1346 (d), III: 1181 (f); ν_{benceno} (respiración del anillo): 1018 (m); $\nu_{\text{C-N}}$: 853 (m); ω_{CH} , δ_{CH} (aromáticos): 764.

Raman (cm^{-1}): $\nu_{\text{C=O}}$: 1681 (d-m); $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1607 (f), 1587 (m-f); **Banda Tioureido IV:** 746 (m); $\nu_{\text{C=C}}$ (2-furoilo): 1461 (f); ν_{furano} (respiración del anillo): 1148 (m); $\pi_{\text{C=S}}$: 536 (d); $\delta_{\text{C=S}}$: 370 (d); δ_{NCN} : no asignable; $\nu_{\text{Hg-S}}$: 260 (m).

☞ **H4** [221]

F. Global: $\text{HgCl}_2\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{SF}_3$

% Rendimiento: 72

Punto de Fusión ($^{\circ}\text{C}$): 114-115

Análisis Elemental (%): N: 4.71 (Teór.: 4.78); C: 25.82 (Teór.: 26.63); H: 1.78 (Teór.: 1.54); S: 5.67 (Teór.: 5.46); Hg: 32.5 (Teór.: 34.2); Hg:S (EDS): 0.80.

FTIR (KBr) cm^{-1} : ν_{NH} (libre): 3323 (d), 3277 (d); ν_{NH} (asoc.): 3163 (d-m), 3139(d); $\nu_{\text{C=O}}$: 1692 (m); $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1609 (m); **Bandas Tioureido:** I: 1536 (f), II: 1333 (f), III: 1190 (f); ν_{benceno} (respiración del anillo): 1008 (d); ω_{CH} , δ_{CH} (aromáticos): 788 (m).

Raman (cm^{-1}): $\nu_{\text{C=O}}$: 1688 (d-m); $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1596 (m-f); **Banda Tioureido IV:** 719 (m); $\nu_{\text{C=C}}$ (2-furoilo): 1469 (f); ν_{furano} (respiración del anillo): 1133 (m); ν_{benceno} (respiración del anillo): 1005 (m); $\pi_{\text{C=S}}$: 540 (d); $\delta_{\text{C=S}}$: 379 (d); δ_{NCN} : 326 (d); $\nu_{\text{Hg-S}}$: 300 (m).

☞ **H5** [221]

F. Global: $\text{HgCl}_2\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3\text{S}$

% Rendimiento: 89

Punto de Fusión ($^{\circ}\text{C}$): ~280 (desc.)

Análisis Elemental (%): N: 8.22 (Teór.: 8.09); C: 25.69 (Teór.: 25.44); H: 1.99 (Teór.: 1.73); S: 6.50 (Teór.: 6.17); Hg: 37.5 (Teór.: 38.7); Hg:S (EDS): 0.78.

FTIR (KBr) cm^{-1} : ν_{NH} (libre): 3256 (d); ν_{NH} (asoc.): 3128 (d-m), 3113 (d); ν_{CH} (arom.): 3029 (d); $\nu_{\text{C=O}}$: 1725 (f); $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1610 (f), 1557(f); **Bandas Tioureido:** I: 1532 (f), II: 1325 (f), III: 1223 (f); ν_{piridina} (respiración del anillo): 1017 (m-f); ν_{CN} : 857; ω_{CH} , δ_{CH} (aromáticos): 767 (m-f).

Raman (cm^{-1}): $\nu_{\text{C=O}}$: 1716 (d-m); $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1609 (f), 1593 (m-f); **Banda Tioureido IV:** 782 (m); $\nu_{\text{C=C}}$ (2-furoilo): 1468 (f); ν_{piridina} (respiración del anillo): 1004 (m); $\pi_{\text{C=S}}$: no asignable; $\delta_{\text{C=S}}$: 360 (d); δ_{NCN} : 307 (d); $\nu_{\text{Hg-S}}$: 285 (m).

☞ **H6** [221]

F. Global: $\text{HgCl}_2\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$

% Rendimiento: 88

Punto de Fusión ($^{\circ}\text{C}$): 149-150

Análisis Elemental (%): N: 5.34 (Teór.: 5.26); C: 29.48 (Teór.: 29.33); H: 2.49 (Teór.: 2.26); S: 6.19 (Teór.: 6.02); Hg: 39.3 (Teór.: 37.7); Hg:S (EDS): 0.83.

FTIR (KBr) cm^{-1} : ν_{NH} (libre): 3294 (d); ν_{NH} (asoc.): 3138 (d-m), 3122(d); ν_{CH} (arom.): 3050 (d); $\nu_{\text{C=O}}$: 1688 (m-f), $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1615 (f), 1563 (f); **Bandas Tioureido:** I: 1536 (f), II: no asignable, III: 1171 (f); ν_{benceno} (respiración del anillo): 1016 (m); ω_{CH} , δ_{CH} (aromáticos): 765 (m).

Raman (cm^{-1}): $\nu_{\text{C=O}}$: 1687 (d-m); $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1588 (f), 1561 (m-f); **Banda Tioureido IV:** 721 (m); $\nu_{\text{C=C}}$ (2-furoilo): 1461 (f); ν_{benceno} (respiración del anillo): 1027 (m); $\pi_{\text{C=S}}$: 565 (d); $\delta_{\text{C=S}}$: 374 (d); δ_{NCN} : 326 (d)); $\nu_{\text{Hg-S}}$: 298 (m).

☞ **H9** [221]

F. Global: $\text{HgCl}_2\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$

% Rendimiento: 42

Punto de Fusión (°C): 98-99

Análisis Elemental (%): N: 5.25 (Teór.: 4.71); C: 41.11 (Teór.: 36.36); H: 2.83 (Teór.: 2.36); S: 6.60 (Teór.: 5.38); Hg: 34.3 (Teór.: 33.8); Hg:S (EDS): 0.65.

FTIR (KBr) cm^{-1} : ν_{NH} (libre): 3308(d); ν_{NH} (asoc.): 31469 (d-m), 3119(d); ν_{CH} (arom.): 3047 (d); $\nu_{\text{C=O}}$: 1709 (m-f), $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1580 (f); **Bandas Tioureido:** I: 1504 (f), II: no asignable, III: no asignable; ν_{benceno} (respiración del anillo): 1011 (m); ω_{CH} , δ_{CH} (aromáticos): 770 (m), 691 (m-f).

Raman (cm^{-1}): $\nu_{\text{C=O}}$: 1712 (d-m); $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1581 (m-f), **Banda Tioureido IV:** 702 (m); $\nu_{\text{C=C}}$ (2-furoilo): 1470 (f); ν_{furano} (respiración del anillo): 1030 (m); ν_{benceno} (respiración del anillo): 1001 (m); $\pi_{\text{C=S}}$: no asignable; $\delta_{\text{C=S}}$: no asignable; δ_{NCN} : no asignable; $\nu_{\text{Hg-S}}$: 266 (m).

☞ **H10** [221]

F. Global: $\text{HgCl}_2\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$

% Rendimiento: 32

Punto de Fusión (°C): 83-84

Análisis Elemental (%): N: 5.56 (Teór.: 5.26); C: 30.83 (Teór.: 29.33); H: 2.80 (Teór.: 2.25); S: 6.89 (Teór.: 6.02); Hg: 39.7 (Teór.: 37.7); Hg:S (EDS): 0.67.

FTIR (KBr) cm^{-1} : ν_{NH} (libre): 3374 (d); ν_{NH} (asoc.): 3145 (d-m), 3115(d); ν_{CH} (arom.): 3047 (d); $\nu_{\text{C=O}}$: 1703 (m-f), $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1580 (f); **Bandas Tioureido:** I: 1536 (f), II: no asignable, III: 1219 (f); ν_{benceno} (respiración del anillo): 1011 (m); ω_{CH} , δ_{CH} (aromáticos): 770 (m), 691 (m-f).

Raman (cm^{-1}): $\nu_{\text{C=O}}$: 1706 (d-m); $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1581 (m-f), **Banda Tioureido IV:** 702 (m); $\nu_{\text{C=C}}$ (2-furoilo): 1470 (f); ν_{furano} (respiración del anillo): 1030 (m); ν_{benceno} (respiración del anillo): 1001 (m); $\pi_{\text{C=S}}$: 534 (d); $\delta_{\text{C=S}}$: no asignable; δ_{NCN} : no asignable; $\nu_{\text{Hg-S}}$: 290 (m).

☞ **H11** [221]

F. Global: $\text{HgCl}_2\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$

% Rendimiento: 56

Punto de Fusión (°C): 132-133

Análisis Elemental (%): N: 5.24 (Teór.: 5.13); C: 30.62 (Teór.: 30.78); H: 2.47 (Teór.: 2.56); S: 6.11 (Teór.: 5.86); Hg: 33.7 (Teór.: 36.7); Hg:S (EDS): 0.87.

FTIR (KBr) cm^{-1} : ν_{NH} (libre): 3384 (d); ν_{NH} (asoc.): 3135 (d-m), 3116(d); ν_{CH} (arom.): 3047 (d); $\nu_{\text{C=O}}$: 1714 (m-f), $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1580 (f); **Bandas Tioureido:** I: 1512 (f), II: 1331 (m), III: 1207 (f); ν_{benceno} (respiración del anillo): 1011 (m); ω_{CH} , δ_{CH} (aromáticos): 770 (m), 691 (m-f).

Raman (cm^{-1}): $\nu_{\text{C=O}}$: 1707 (d-m); $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1581 (m-f), **Banda Tioureido IV:** 685 (m); $\nu_{\text{C=C}}$ (2-furoilo): 1470 (f); ν_{furano} (respiración del anillo): 1030 (m); ν_{benceno} (respiración del anillo): 1001 (m); $\pi_{\text{C=S}}$: 557 (d); $\delta_{\text{C=S}}$: 351 (d); δ_{NCN} : no asignable; $\nu_{\text{Hg-S}}$: 290 (m).

☞ **H12** [221]

F. Global: $\text{HgCl}_2\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$

% Rendimiento: 60

Punto de Fusión (°C): 127-128

Análisis Elemental (%): N: 4.64 (Teór.: 4.60); C: 36.84 (Teór.: 37.50); H: 2.99 (Teór.: 2.63); S: 5.27 (Teór.: 5.26); Hg: 37.7 (Teór.: 33.0); Hg:S (EDS): 0.85.

FTIR (KBr) cm^{-1} : ν_{NH} (libre): 3385 (d); ν_{NH} (asoc.): 3129 (d-m); ν_{CH} (arom.): 3047 (d); $\nu_{\text{C=O}}$: 1718 (m-f), $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1580 (f); **Bandas Tioureido:** I: 1527 (f), II: 1344 (m), III: 1204 (f); ν_{benceno} (respiración del anillo): 1011 (m); ω_{CH} , δ_{CH} (aromáticos): 770 (m), 691 (m-f).

Raman (cm^{-1}): $\nu_{\text{C=O}}$: 1713 (d-m); $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1581 (m-f), **Banda Tioureido IV:** 692 (m); $\nu_{\text{C=C}}$ (2-furoilo): 1470 (f); ν_{furano} (respiración del anillo): 1030 (m); ν_{benceno} (respiración del anillo): 1001 (m); $\pi_{\text{C=S}}$: 551 (d); $\delta_{\text{C=S}}$: 360 (d); δ_{NCN} : 322 (d); $\nu_{\text{Hg-S}}$: 288 (m).

☞ **H13** [221]

F. Global: $\text{HgCl}_2\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$

% Rendimiento: 79

Punto de Fusión (°C): 138-139

Análisis Elemental (%): N: 5.47 (Teór.: 5.26); C: 29.76 (Teór.: 29.33); H: 2.39 (Teór.: 2.25); S: 6.26 (Teór.: 6.02); Hg: 40.1 (Teór.: 37.7); Hg:S (EDS): 0.70.

FTIR (KBr) cm^{-1} : ν_{NH} (libre): 3275 (d); ν_{NH} (asoc.): 3124 (d-m); ν_{CH} (arom.): 3041 (d); $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$: 2924 (d); $\nu_{\text{C=O}}$: 1693 (m-f), $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1587 (f); $\delta_{\text{CH}_2, \text{CH}_3}$: 1462 (f); **Bandas Tioureido:** I: 1537 (f), II: no asignable, III: 1198 (f); ν_{benceno} (respiración del anillo): 1011 (m); ω_{CH} , δ_{CH} (aromáticos): 755 (m), 692 (m-f).

Raman (cm^{-1}): $\nu_{\text{C=O}}$: 1695 (d-m); $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1581 (m-f), **Banda Tioureido IV:** 724 (m); $\nu_{\text{C=C}}$ (2-furoilo): 1471 (f); ν_{furano} (respiración del anillo): 1149 (m); ν_{benceno} (respiración del anillo): 1003 (m); $\pi_{\text{C=S}}$: no asignable; $\delta_{\text{C=S}}$: no asignable; δ_{NCN} : no asignable; $\nu_{\text{Hg-S}}$: 295 (m).

☞ **H14** [221]

F. Global: $\text{HgCl}_2\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$

% Rendimiento: 75

Punto de Fusión (°C): 110-111

Análisis Elemental (%): N: 5.51 (Teór.: 5.37); C: 27.47 (Teór.: 25.29); H: 3.33 (Teór.: 1.92); S: 6.60 (Teór.: 6.43); Hg: 36.9 (Teór.: 38.4); Hg:S (EDS): 0.77.

FTIR (KBr) cm^{-1} : ν_{NH} (libre): 3261 (d); ν_{NH} (asoc.): 3147 (d-m), 3123(d); $\nu_{\text{C=O}}$: 1691 (m-f), $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1553 (f); $\delta_{\text{CH}_2, \text{CH}_3}$: 1463 (f); **Bandas Tioureido:** I: 1537 (f), II: no asignable (f), III: 1209 (f); ν_{furano} (respiración del anillo): 1012 (d); ω_{CH} , δ_{CH} (aromáticos): 764 (f).

Raman (cm^{-1}): $\nu_{\text{C=O}}$: 1696 (d-m); $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1600 (f), 1565 (m-f), **Banda Tioureido IV:** 723 (m); $\nu_{\text{C=C}}$ (2-furoilo): 1464 (f); ν_{furano} (respiración del anillo): 1140 (m); $\pi_{\text{C=S}}$: 599 (d); $\delta_{\text{C=S}}$: 366 (d); δ_{NCN} : no asignable; $\nu_{\text{Hg-S}}$: 297 (m).

H15 [221]

F. Global: $\text{HgCl}_2\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$

% Rendimiento: 81

Punto de Fusión (°C): 145-146

Análisis Elemental (%): N: 5.52 (Teór.: 5.34); C: 27.91 (Teór.: 27.49); H: 3.06 (Teór.: 3.05); S: 6.34 (Teór.: 6.11); Hg: 40.8 (Teór.: 38.3); Hg:S (EDS): 0.78.

FTIR (KBr) cm^{-1} : ν_{NH} (libre): 3325 (d); ν_{NH} (asoc.): 3145 (d-m), 3121(d); ν_{CH} (arom.): 3057 (d); $\nu_{\text{as(CH}_2\text{)}}$: 2930 (f), $\nu_{\text{s(CH}_2\text{)}}$: 2857 (f); $\nu_{\text{C=O}}$: 1688 (m-f), $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1584 (f); **Bandas Tioureido:** I: 1531 (f), II: 1349 (f), III: 1215 (f).

Raman (cm^{-1}): $\nu_{\text{C=O}}$: 1682 (d-m); $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1597 (f), 1560 (m-f); $\delta_{\text{CH}_2, \text{CH}_3}$: 1471 (f); **Banda Tioureido IV:** 733 (m); $\nu_{\text{C=C}}$ (2-furoilo): 1471 (f); ν_{furano} (respiración del anillo): 1138 (m); $\pi_{\text{C=S}}$: 554 (d); $\delta_{\text{C=S}}$: no asignable; δ_{NCN} : no asignable; $\nu_{\text{Hg-S}}$: 298 (m).

H18 [221]

F. Global: $\text{HgCl}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$

% Rendimiento: 62

Punto de Fusión (°C): Funde a temperatura ambiente

Análisis Elemental (%): Hg: 38.9 (Teór.: 40.31); Hg:S (EDS): 0.60.

FTIR (KBr) cm^{-1} : ν_{NH} (libre): no asignable; ν_{NH} (asoc.): 3131; ν_{CH} (arom.): no asignable; $\nu_{\text{as(CH}_3\text{)}}$: 2978 (m); $\nu_{\text{as(CH}_2\text{)}}$: 2935 (m); $\nu_{\text{s(CH}_2\text{)}}$: 2862 (d); $\nu_{\text{C=O}}$: 1698 (m-f); $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1583 (f); $\delta_{\text{CH}_2, \text{CH}_3}$: 1440-1473 (f); **Bandas Tioureido:** I: 1545 (f), II: 1353 (f), III: 1182 (f); ν_{furano} (respiración del anillo): 1015 (d).

H19 [221]

F. Global: $\text{HgCl}_2\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$

% Rendimiento: 45

Punto de Fusión (°C): 71-71

Análisis Elemental (%): N: 6.08 (Teór.: 5.49); C: 29.10 (Teór.: 25.89); H: 2.85 (Teór.: 2.74); S: 7.11 (Teór.: 6.28); Hg: 33.9 (Teór.: 39.3); Hg:S (EDS): 0.66.

FTIR (KBr) cm^{-1} : ν_{NH} (libre): 3220 (d); ν_{NH} (asoc.): 3131 (d-m), 3115(d); $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$: 2940 (d), $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$: 2864 (d); $\nu_{\text{C=O}}$: 1694 (m-f), $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1565 (f); δ_{CH_2} : 1470 (m-f); **Bandas Tioureido:** I: 1541 (f); II: no asignable; III: 1180 (f); ν_{furano} (respiración del anillo): 1019 (d-m).

Raman (cm^{-1}): $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$: 2965 (d); $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$: 2871 (d); $\nu_{\text{C=O}}$: 1704 (d-m); $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1588 (m-f), **Banda Tioureido IV:** 690 (m); $\nu_{\text{C=C}}$ (2-furoilo): 1463 (f); $\pi_{\text{C=S}}$: no asignable (d); $\delta_{\text{C=S}}$: no asignable; δ_{NCN} : no asignable; $\nu_{\text{Hg-S}}$: no asignable (m).

PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DEL ELECTRODO DE PASTA DE CARBONO [137]

a) Preparación de la pasta de carbono modificada con 1-furoiltiureas.

Para preparar la pasta de carbono se mezclan en un mortero de ágata 5 g de grafito y 1,8 mL de aceite mineral. Posteriormente, se toman 0.8 g de la pasta de carbono y se mezcla homogéneamente con 0.2 g de la 1-furoiltiurea (20% en peso) correspondiente, finamente triturada. La pasta resultante se emplea para el relleno del electrodo.

b) Procedimiento de llenado del soporte del electrodo.

El llenado del electrodo se realiza con la ayuda de una espátula metálica plana. La pasta se introduce de forma secuencial con el objetivo de evitar la formación de burbujas de aire y asegurar el relleno completo del hueco. El hueco del electrodo se rellena en exceso para hacer posible la obtención de una superficie adecuada durante la etapa de pulido.

c) Procedimiento de pulido

En los momentos previos a la medida, se elimina la pasta que sobresale por la base del electrodo utilizando un papel satinado colocado sobre una superficie lisa. De esta manera, la superficie queda pulida (aspecto brillante y liso).

PROCEDIMIENTOS ELECTROQUÍMICOS

Los voltamperogramas cíclicos (CVs) se obtuvieron tras purgar las disoluciones con nitrógeno, durante 10 minutos, a través de un tubo de teflón. Los CVs de la línea base se registraron mediante un barrido inicial entre -0.7 y 0.8 V, seguido de otro barrido en sentido inverso, utilizando la reguladora Britton-Robinson pH 4. Mientras los CVs en presencia de 20 mg/L de Cd(II) en la celda se registraron entre -0.4 y -1.1 V, y a distintas velocidades de barrido (10-500 mV/s).

Todas las mediciones cuantitativas se realizaron mediante la voltamperometría de redisolución anódica de impulso diferencial (DPASV) para lograr la sensibilidad necesaria en

el análisis de trazas. Para una concentración de 1 mg/L en la celda con 25 mL del electrolito soporte (reguladora Britton-Robinson pH 4), se adicionaron 25 μ L de una disolución de Cd(II) de concentración 1000 mg/L. La mezcla se agitó durante 5 minutos de preconcentración a -1.0 V con flujo de nitrógeno. El barrido de potencial entre -1.0 y -0.5 V se realizó tras un tiempo de equilibración de 5 s. La amplitud del impulso utilizada fue de 100 mV y su duración de 60 ms, con un tiempo de repetición de 300 ms y una velocidad de barrido de 20 mV/s.

Para el estudio de otros metales por DPASV se mantuvieron las mismas condiciones electroquímicas, aunque la preconcentración se realizó a un potencial de -1.2 V. Los barridos se registraron entre -1.2 y 0.2 V con el fin de abarcar los potenciales a los que podían aparecer las señales de los distintos metales investigados.

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ESTRUCTURA DE 1-FUROILTIOUREAS 3-MONOSUSTITUIDAS Y 3,3-DISUSTITUIDAS

Como ya se mencionó en el Capítulo I, la tiourea y sus derivados son una familia versátil de ligandos apropiados para formar complejos con los iones de los metales de transición. Esta propiedad puede aprovecharse en la preparación de membranas selectivas de cationes de metales pesados, cuyo componente principal es la sustancia responsable del reconocimiento iónico (ionóforo). La tiourea ((H₂N)₂CS) simple (no sustituida) se comporta usualmente como un ligando planar en el cual los átomos de azufre y nitrógeno son sitios dadores disponibles para participar en la coordinación con el metal. Sin embargo, las tioureas sustituidas muestran una química de coordinación más variada debido a la posibilidad de isomerismo conformacional, efectos estéricos, presencia de sitios dadores en los grupos sustituyentes e interacciones intramoleculares [173]. Debido a que el carácter nucleofílico del átomo de azufre en el grupo tiocarbonilo determina en buena medida el comportamiento adecuado de estos derivados como ionóforos, así como sus potencialidades en aplicaciones analíticas [127,173] y en la preparación de materiales semiconductores nanoestructurados [207,208], es muy importante encontrar una correlación entre su comportamiento práctico y su estructura y propiedades electrónicas. Los espectros IR y Raman, por ejemplo, que brindan información sobre la estructura electrónica de estos sitios dadores potenciales, resultan técnicas apropiadas para identificar la capacidad de estos derivados de tiourea como ionóforos.

SÍNTESIS DE LAS 1-FUROILTIOUREAS

La estrategia en el diseño molecular de estos ionóforos tuvo en cuenta la variación de los sustituyentes más cercanos al grupo tiocarbonilo. En dependencia de los grupos presentes, las tioureas tendrán diferente estructura. Las 1-furoiltioureas 3-monosustituidas (Serie 1) presentan un puente de hidrógeno intramolecular en una estructura cuasi planar. Las 3,3-disustituidas (Serie 2) no lo presentan y tienen una estructura biplanar. Además, también se provoca diferente comportamiento debido a los efectos electrónicos y estéricos inducidos en el entorno del grupo C=S. Se emplearon aminas que aportaran uno o dos grupos de diversa naturaleza para realizar un primer análisis del comportamiento de estas sustancias en los ESIs, tras estas variaciones estructurales. El esquema general de síntesis se representa en la figura III.1.

Por esta vía se sintetizaron trece 1-furoiltioureas 3-monosustituidas (ocho aromáticas y cinco alifáticas), y seis 1-furoiltioureas 3,3-disustituidas (cuatro aromáticas y dos alifáticas). Diez de estos compuestos son nuevos.

Con el objetivo de facilitar el análisis de los resultados, los compuestos se han agrupado en dos series (monosustituidas y disustituidas), divididas a su vez en alifáticas y aromáticas. Los rendimientos y puntos de fusión se muestran en la tabla III.1, así como los valores recogidos en la bibliografía.

Tabla III.1. Rendimientos y puntos de fusión de las 1-furoiltiureas sintetizadas.

No.	Sustituyentes	Rdto. (%)	P.F. (°C)
1-furoiltiureas-3-monosustituidas			
<i>AROMÁTICAS</i>			
1	fenil	59 (62) [219]	114-115 (114) [219]
2	o-nitrofenil	85 (97) [219]	162-163 (163-164) [219]
3	p-cianofenil	98	197-198
4	m-trifluorometilfenil	92	112-113
5	2-piridil	84	150-151
6	o-toluidil	70 (89) [219]	114-115 (115) [219]
7	α -naftil	85	186-187 (186) [140]
8	p-tetradecilfenil	93	88-89
<i>ALIFÁTICAS</i>			
13	bencil	70	129-130 (122) [140]
14	furfuril	80	79-80
15	ciclohexil	53	70-71
16	hidroxietil	54	125-126
17	dodecil	90	52-53
1-furoiltiureas-3,3-disustituidas			
<i>AROMÁTICAS</i>			
9	difenil	93	140-141 (139-140) [140]
10	fenil, metil	93	101-102 (98-99) [140]
11	etil, fenil	93	132-133
12	bencil, fenil	88	127-128 (124) [140]
<i>ALIFÁTICAS</i>			
18	dietil	34 (32) [219]	78-79 (79) [219]
19	Piperidinil	19	120-121

En el caso de las aminas aromáticas los rendimientos brutos obtenidos son altos (60-95%), tanto para las primarias como para las secundarias. Sin embargo, para las aminas alifáticas los rendimientos son menores (30-70%) y en especial las secundarias. Estos resultados se explican analizando el ataque nucleofílico de la amina al isotiocianato de furoilo (figura III.1).

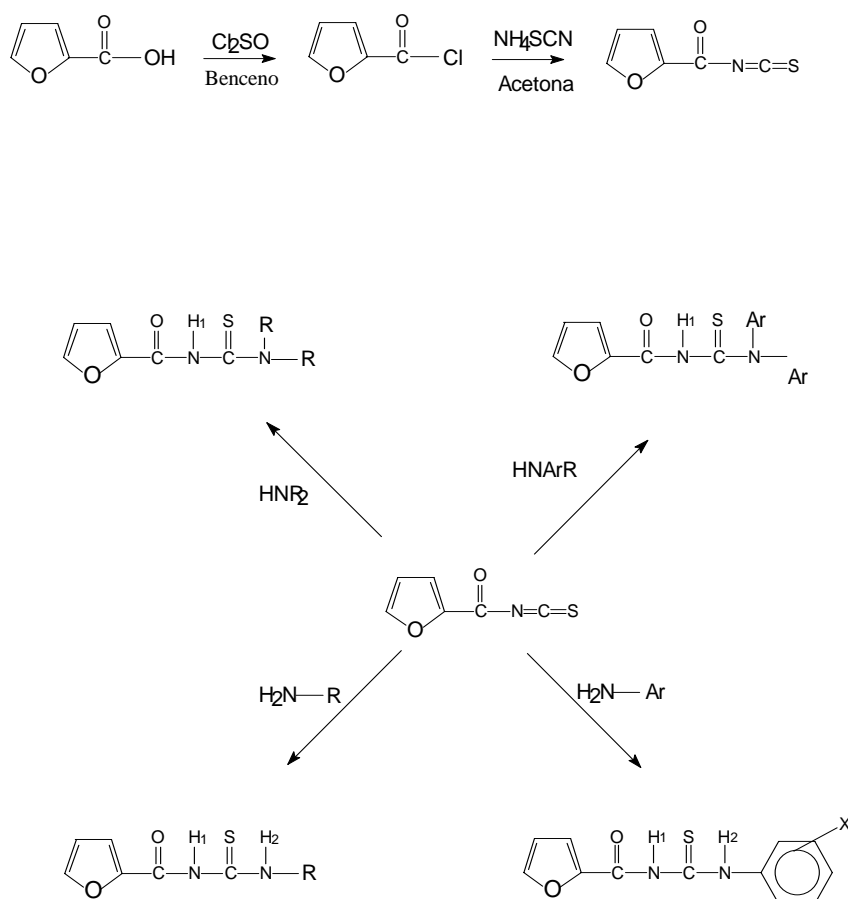


Figura III.1. Esquema general de síntesis de los derivados de la 1-furoiltiourea.

En dependencia de la nucleofilicidad de la amina, el ataque nucleofílico se produce competitivamente hacia el carbono carbonílico (produciendo la amida por sustitución del grupo NCS) o hacia el carbono alénico del NCS (produciendo la aciltiourea por la reacción de adición deseada). Al ser las aminas alifáticas más nucleofílicas y por tanto, más reactivas, disminuye la selectividad y la probabilidad de ataque al grupo $\text{C}=\text{O}$ es mayor, provocando que

los rendimientos de tiourea disminuyan. Este hecho se acentúa para las aminas alifáticas secundarias. Por otra parte, el hecho de que los mayores rendimientos se hayan obtenido con aminas aromáticas secundarias sugiere que también los factores estéricos las hacen aun más selectivas hacia la reacción de adición.

CARACTERIZACIÓN DE LAS 1-FUROILTIOUREAS

Análisis químico

Los datos del análisis elemental experimental (Capítulo II) para las nuevas 1-furoiltioureas obtenidas concuerdan con el teórico dentro del rango de error permitido, por lo que se comprueba la composición planteada para todos los casos.

Puntos de fusión

Como se observa en la tabla III.1, los puntos de fusión determinados para tres de las tioureas ya descritas (10,12 y 13) son ligeramente más altos que los informados en la literatura. Es posible que los compuestos obtenidos por estos autores no estuvieran lo suficientemente puros o contenían algún porcentaje de humedad. Para las tioureas 12 y 13 se brindan los datos de análisis elemental. En general, se observa que las 1-furoiltioureas con sustituyentes alifáticos funden a temperaturas menores, comparadas con las análogas con sustituyentes aromáticos. Aunque la correlación entre punto de fusión y estructura para compuestos de masa molecular similar es poco predecible, al parecer los sustituyentes alifáticos, como era de esperarse, producen mayores impedimentos estéricos que debilitan las fuerzas intermoleculares en el enrejado cristalino. Así, el compuesto 8, y a pesar de ser

considerado aromático el sustituyente, contiene una cadena alifática de catorce átomos de carbono que provoca la disminución significativa del punto de fusión de este compuesto, en relación con el resto de las 1-furoiltiureas con sustituyentes aromáticos.

Espectros Raman [220]

Los espectros vibracionales (IR y Raman) proporcionan regularmente información útil acerca de la estructura electrónica y conformacional de una determinada molécula. Nuestro estudio estuvo orientado a correlacionar los espectros IR y Raman de las 1-furoiltiureas obtenidas con su capacidad para formar complejos con los iones de los metales pesados.

Los espectros IR y Raman de la familia de compuestos estudiada revelan detalles finos dentro de una determinada serie y estructura. Estos detalles siguen ciertas regularidades y diferencias, las cuales se discuten a continuación.

Las figuras III.2 y III.3 muestran dos espectros Raman representativos de las series estudiadas de 1-furoiltiureas en la región $1750\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. Para una mayor claridad, la discusión espectral se hará por regiones:

Región entre los $3500\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$

En esta región los estiramientos correspondientes a las vibraciones de los grupos N-H del núcleo tiureido están mezclados con los de los grupos C-H de los sustituyentes. Los

estiramientos C-H de los grupos aromáticos se observan usualmente por encima de los 3000 cm^{-1} , mientras que aquellos que envuelven la fracción alifática caen en el rango de los 3000-2800 cm^{-1} . Estas vibraciones se observan en los espectros Raman con una intensidad relativamente baja (por lo que no se presenta esta zona de los espectros), con la excepción de la presencia de sustituyentes alifáticos ricos en C-H como es el caso de los compuestos 8,17 y 19.

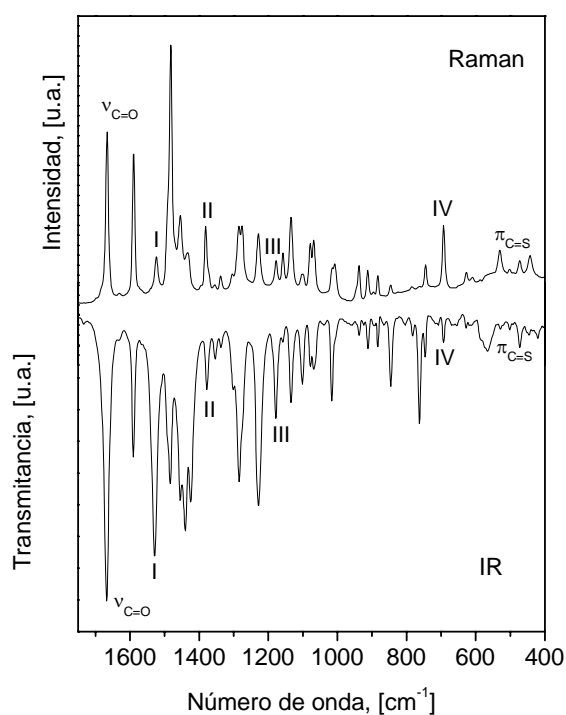


Figura III.2. Espectros FT-Raman e IR de la 1-furoil-3-*o*-toliltiourea (6) en la región 1750-400 cm^{-1} .

La región espectral comprendida entre los 2800-1800 cm^{-1} es usualmente pobre en bandas de absorción. Sólo el compuesto 3 muestra una banda intensa en esta zona en los 2228 cm^{-1} , correspondiente a la vibración $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ del grupo ciano. Normalmente, las interacciones por puente de hidrógeno muy fuertes producen una banda de absorción $\nu(\text{O-H})$ bastante ancha por debajo de los 2800 cm^{-1} [222], la cual no se observó en los compuestos estudiados.

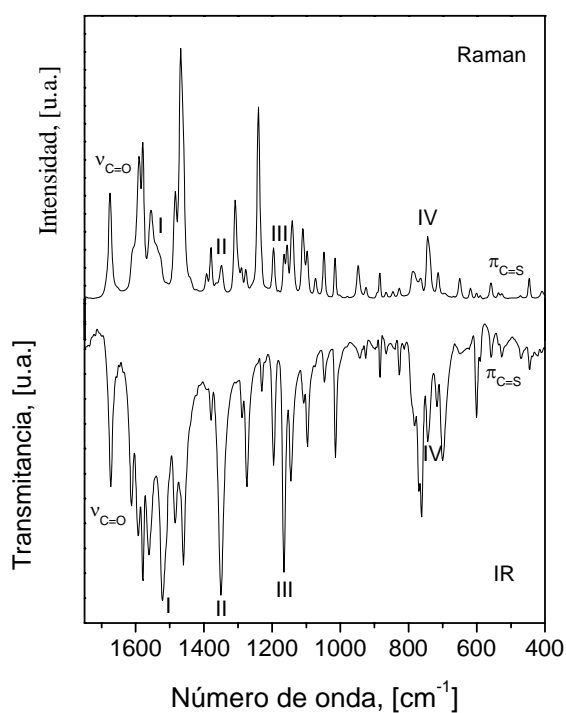


Figura III.3. Espectros FT-Raman e IR de la 1-furoil-3,3-diethylthiourea (18) en la región 1750-400 cm^{-1} .

Región entre los 1800-1400 cm^{-1}

En esta región se observaron las siguientes bandas: la vibración del grupo carbonilo $\nu(\text{C=O})$, los estiramientos $\nu(\text{C=C})$ de los grupos sustituyentes, el estiramiento antisimétrico del grupo $-\text{NO}_2$ (compuesto 2) y la banda $\nu(\text{C=N})$ del anillo piridínico (compuesto 5). También se detectó una banda de combinación a la cual contribuyen el estiramiento $\nu(\text{C-N})$ y el doblaje $\delta(\text{N-H})$, la cual se relaciona con la llamada banda Tioureido I. Los espectros Raman de los compuestos de ambas series muestran numerosas bandas en esta región.

Las bandas de mayor frecuencia corresponden a la vibración $\nu(\text{C=O})$, la cual se observa para la Serie 2 en el intervalo 1704-1652 cm^{-1} mientras que para la Serie 1 cae en una región espectral relativamente estrecha, entre 1659-1675 cm^{-1} , excepto para los compuestos 2 y 5 (tabla III.2). Esto es debido a la interacción por puente de hidrógeno intramolecular existente en los compuestos de la Serie 1 [127,173] que estabiliza la conformación "S" en el estado sólido. Existe también una conformación de mínima energía asociada a un valor máximo de la distancia O-S [173]. Este puente de hidrógeno intramolecular conduce a un ligero decrecimiento en la frecuencia de la banda $\nu(\text{C=O})$ respecto al valor esperado si no existiese esa interacción. Los compuestos de la Serie 2 muestran una mayor dispersión en los valores de $\nu(\text{C=O})$ (tabla III.2), lo que revela cierta dependencia de la conformación con el sustituyente. Los valores de mayor frecuencia para $\nu(\text{C=O})$ dentro de esta serie corresponden a los compuestos con al menos un sustituyente aromático en el N_3 (compuestos 9,10,11 y 12). Un sustituyente voluminoso puede impedir estéricamente la participación del grupo carbonilo en una interacción intermolecular por puente de hidrógeno en el estado sólido.

Tabla III.2. Series 1 y 2: números de onda de las bandas Raman en la región 1750-100 cm⁻¹.

No.	$\nu_{C=O}$	Bandas Tioureido				$\pi(CS)$	$\delta(CS)$	$\delta(NCN)$
		I	II	III	IV			
1	1675(m)	1533(d)	1356(d)	1166(d)	743(m)	535(d)	378(d)	340(d)
2	1681(f)	1543(d)	1385(m)	1164(d)	760(m)	530(d)	363(d)	301(d)
3	1667(m)	1550(d)	1343(m)	1169(d)	773(m)	605(d)	375(d)	298(d)
4	1669(m)	1532(d)	1334(m)	1174(d)	748(m)	537(d)	375(d)	311(d)
5	1699(m)	1523(d)	1340(m)	1202(d)	796(m)	593(d)	358(d)	305(d)
6	1675(m)	1518(d)	1349(d)	1165(d)	744(m)	558(d)	372(d)	310(d)
7	1665(m)	1502(d)	*	*	723(m)	563(d)	*	302(d)
8	1665(m)	1524(d)	*	1179(d)	723(m)	562(d)	355(d)	303(d)
9	1700(m)	1502(m)	1373(m)	1175(m)	710(m)	565(d)	356(d)	310(d)
10	1673(m)	*	1383(d)	1166(m)	709(m)	548(d)	357(d)	291(d)
11	1666(m)	1518(d)	1392(m)	1186(d)	701(m)	557(d)	351(d)	291(d)
12	1704(m)	1527(d)	1395(m)	1177(d)	713(d)	551(d)	360(d)	292(d)
13	1665(m)	1546(d)	1331(d)	1182(d)	750(m)	596(d)	356(d)	310(d)
14	1666(m)	1545(d)	1324(d)	1181(d)	749(m)	595(d)	355(d)	295(d)
15	1659(m)	1540(d)	1346(d)	1170(d)	759(d)	547(d)	367(d)	289(d)
16	1663(m)	1536(d)	*	1183(d)	752(m)	597(d)	374(d)	323(d)
17	1669(m)	1542(d)	1328(d)	1172(d)	743(m)	597(d)	*	270(d)
18	1666(m)	1524(d)	1381(m)	1177(d)	693(m)	530(d)	358(d)	305(d)
19	1652(m)	1516(d)	1385(m)	1175(d)	699(m)	598(d)	369(d)	*

*: No se asigna; Intensidad: f: fuerte; m: media; d: débil

Debido a que los compuestos de la Serie 2 son 3,3-disustituídos, no existe un protón disponible en el N₃ que pueda participar en una interacción intramolecular por puente de hidrógeno.

En la Serie 1, los mayores valores de la frecuencia para el estiramiento $\nu(\text{C}=\text{O})$ corresponden a los compuestos 2 (1681 cm⁻¹) y 5 (1699 cm⁻¹). Para el compuesto 2 esto se explica por una interacción más débil entre el grupo carbonilo y el protón del N₃ debido a la participación conjunta con el grupo -NO₂ en un puente de hidrógeno bifurcado [223]. En el caso del compuesto 5, el nitrógeno piridínico podría participar en otra interacción por puente de hidrógeno con el protón N₁, que tiene características ácidas, lo cual inhibe la posibilidad de la interacción descrita entre el protón del N₃ y el oxígeno carbonílico. El puente de hidrógeno con el protón enlazado a N₁ conduce a una conformación de tipo “U” donde los átomos S y O quedan como vecinos, en la misma región de la molécula. La existencia de dos conformeros “S” y “U” en el estado sólido se excluye porque sólo se observa en el espectro Raman una banda carbonílica. Como se discutirá más adelante, de los datos de RMN-¹H en disolución de DMSO-*d*₆ hemos sugerido un equilibrio conformacional entre los conformeros “S” y “U” para este compuesto [127]. La interacción por puente de hidrógeno a través del protón unido al N₁ puede estar favorecida particularmente en este compuesto debido al fuerte carácter básico del nitrógeno piridínico. Otra probable explicación sería la participación del nitrógeno piridínico en una fuerte interacción intermolecular con el protón unido al N₁ de una molécula vecina. Por otra parte, resulta interesante que los compuestos 3 y 4, con grupos electroaceptores fuertes (-CN y -CF₃, respectivamente) en los sustituyentes en N₃, muestran sus valores de frecuencia de la vibración $\nu(\text{C}=\text{O})$ en la media de la Serie 1. Al parecer, su efecto no es significativo para modificar la fuerza del puente de hidrógeno $-\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}_3-$.

La banda Raman más intensa en esta región corresponde a la vibración de estiramiento $\nu(\text{C}=\text{C})$ del grupo furoilo, que se observa alrededor de los 1470 cm^{-1} para la Serie 1 (figura III.2) y en el rango $1481\text{-}1464\text{ cm}^{-1}$ para la Serie 2 (figura III.3). Esta banda es común para todos los compuestos estudiados. Las 1-furoiltioureas de la Serie 1 muestran una menor dispersión para la frecuencia de esta vibración, al igual que sucedía para el estiramiento del $\nu(\text{C}=\text{O})$, debido probablemente a la estabilización ya mencionada que produce la conformación de tipo "S". Como se discutirá más adelante, los valores de los desplazamientos químicos de RMN- ^{13}C para los átomos de carbono del anillo furánico en estas dos series muestran una regularidad similar [127]. La banda $\nu(\text{C}=\text{C})$ del anillo bencénico se observa a mayores frecuencias, en el rango de $1594\text{-}1585\text{ cm}^{-1}$ para la Serie 2 (compuestos 9,10,11 y 12) y en el intervalo $1611\text{-}1565\text{ cm}^{-1}$ para la Serie 1 (compuestos 1,4,6,7 y 8). Para el compuesto 5 se observan tres bandas en los 1605 , 1589 y 1580 cm^{-1} que se asignan a los estiramientos $\nu(\text{C}=\text{C})$ y $\nu(\text{C}=\text{N})$ en el anillo piridínico. El estrechamiento antisimétrico del grupo $-\text{NO}_2$ en el compuesto 2 se observa como una banda de intensidad media en los 1543 cm^{-1} .

Por otra parte, entre los $1530\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ aparece una banda de intensidad media a débil para ambas series que se asigna a una vibración fundamental que involucra movimientos de estiramiento $\nu(\text{C}-\text{N})$ y doblaje $\delta(\text{N}-\text{H})$ (banda Tioureido I). La variación en frecuencia e intensidad se debe a una mayor o menor contribución del movimiento de estiramiento $\nu(\text{C}-\text{H})$ de los grupos sustituyentes. En la tiourea simple los movimientos de estiramiento $\nu(\text{C}-\text{N})$ (simétrico y antisimétrico) se informan en el intervalo $1412\text{-}1391\text{ cm}^{-1}$ [148] mientras que para la monometiltiourea aparecen acoplados con movimientos de doblaje $\delta(\text{C}-\text{H})$ y $\delta(\text{N}-\text{H})$ y caen en el intervalo $1556\text{-}1489\text{ cm}^{-1}$ [149]. Esta absorción se

asigna con mayor claridad en los espectros Raman (a pesar de su menor intensidad) que en los espectros IR debido a los fuertes movimientos de doblaje $\delta(\text{C-H})$ y estiramiento $\nu(\text{C=C})$ que convergen en esta zona del espectro.

Región entre los 1400-800 cm^{-1}

Esta región es rica en bandas de intensidad media debidas a los movimientos esqueléticos y a las vibraciones fuera del plano de los grupos sustituyentes, así como a las vibraciones $\nu(\text{N}_3-\text{C})$, $\nu(\text{C-C})$ y $\nu(\text{C-O})$ de algunos grupos particulares. Era de esperarse la aparición de al menos dos vibraciones que contienen contribuciones de los movimientos de estiramiento $\nu(\text{C-N})$ y $\nu(\text{C=S})$ dentro del núcleo tioureido (NCSN) (Bandas Tioureido II y III). Sin embargo, al parecer sus contribuciones son relativamente bajas para producir bandas Raman intensas que permitieran su identificación inequívoca (figuras III.2 y III.3). En esta región sólo se asignaron inequívocamente unas pocas bandas. Así, el grupo furoilo muestra su movimiento de estiramiento $\nu(\text{C-O})$ entre 1100-1050 cm^{-1} y una absorción de intensidad media entre 1380-1392 cm^{-1} para el movimiento $\nu(\text{C=C})$. El espectro del compuesto 2 muestra bandas intensas en 1350 y 852 cm^{-1} debidas a la vibración simétrica $\nu(\text{N-O})$ y el estiramiento $\nu(\text{C-N})$ respectivamente. Las vibraciones relacionadas con el grupo $-\text{CF}_3$ en el compuesto 4 se observan como bandas de intensidad media entre 1340-1137 cm^{-1} .

Región entre los 800-200 cm^{-1}

En esta región cae la banda Tioureido IV. Esta es una zona espectral prácticamente libre de otras bandas y aparece como la más interesante debido a la relevancia del uso de los derivados de la tiourea como ligandos y, particularmente, al empleo de esta familia de 1-

furoiltiureas como ionóforos en sensores de iones de metales pesados. Todos los espectros Raman de los compuestos estudiados en ambas series muestran una banda de intensidad media alrededor de los 700 cm^{-1} (figuras III.2 y III.3). Los valores de frecuencia para esta banda en los compuestos estudiados aparecen en la tabla III.2. La frecuencia de la vibración difiere claramente para ambas series. Se observa entre $713\text{-}693\text{ cm}^{-1}$ para los compuestos de la Serie 2 y entre $796\text{-}723\text{ cm}^{-1}$ para los de la Serie 1. Esta frecuencia se asigna a una banda fundamental con una contribución mayoritaria del movimiento de estiramiento $\nu(\text{C}=\text{S})$ (banda IV). La presencia del puente de hidrógeno intramolecular en los compuestos de la Serie 1 conduce a un mayor carácter electronegativo del N_3 , lo cual restringe la posibilidad de resonancia tioamídica e incrementa el carácter parcial de doble enlace en el grupo $\text{C}=\text{S}$. Por consecuencia, la banda IV se observa a frecuencias mayores entre los compuestos de esta serie.

El $\text{C}=\text{S}$ es un enlace polarizable con una dispersión Raman media. Como ya se mencionó en el Capítulo I, la asignación de la banda tioureído IV en los derivados de tiourea ha sido un tanto incierta, aunque la mayoría de los autores coinciden en asignarla en un rango de frecuencia entre los $800\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ [146-152, 157-160], y además, este movimiento de estiramiento $\nu(\text{C}=\text{S})$ está acoplado con otros modos de vibración en la molécula. Un valor elevado de la frecuencia para esta vibración presupone una mayor contribución de esos otros modos acoplados, lo cual conduce con frecuencia a una identificación inapropiada de la banda. Por otra parte, una aparición de esta banda por debajo de los 600 cm^{-1} indica una interacción muy fuerte en el átomo de azufre a través de los enlaces CN.

Las variaciones que se observan en la frecuencia de la banda IV en ambas series sugieren una cierta dependencia con el sustituyente. Los compuestos de la Serie 2 con un mayor valor de la frecuencia son aquellos que presentan sustituyentes aromáticos en el N₃ (9,10, 1 y 12), con una media de 703 cm⁻¹. Esto se debe a la interacción del anillo aromático con el par de electrones libre del N₃ que inhibe la resonancia tioramídica, lo que conduce a un mayor carácter parcial de doble enlace del C=S. Este hecho se favorece para aquellos compuestos con grupos electroaceptores fuertes en los sustituyentes. Por ejemplo, dentro de la Serie 1, los grupos –NO₂ y –CN en los compuestos 2 y 3 respectivamente, o el nitrógeno piridínico en el compuesto 5, que son los compuestos que presentan esta banda a los mayores valores de frecuencia. En general, no se observan diferencias definitivas en los valores de esta frecuencia para los compuestos de la Serie 1, en relación con el carácter alifático o aromático del sustituyente. Al parecer, la principal causa de este comportamiento es la planaridad de la conformación de baja energía de tipo “S” debida al puente de hidrógeno intramolecular –C=O···H-N₃-. El sustituyente en N₃ está forzado a estar en posición “Z” y fuera del plano debido a la proximidad del grupo tiocarbonilo. Un grupo aromático voluminoso (o la presencia de sustitución orto en el anillo aromático) debilita el efecto de resonancia con el par electrónico libre del N₃. En estos casos, por tanto, existe una mayor disponibilidad para su participación en la resonancia tioramídica. El principal efecto de los sustituyentes aromáticos en esta serie parece ser inductivo, debido a este efecto fuera del plano. Este hecho conduce a menores valores de frecuencias para el estiramiento $\nu(\text{C}=\text{S})$, que puede ilustrarse con el compuesto 7, con un sustituyente aromático voluminoso (α -naftil), y la más baja frecuencia de la banda IV de toda la Serie 1. Sin embargo, si en los sustituyentes existen grupos electroaceptores fuertes, el efecto inductivo negativo aumenta el valor de la frecuencia observada. Estos efectos un tanto contradictorios sobre el estiramiento $\nu(\text{C}=\text{S})$ no están presentes en la Serie 2 pues en estos compuestos existe una rotación más libre de los grupos

unidos al N₃. En esta serie no se observa tampoco una transmisión directa del efecto de los grupos sustituyentes sobre el estiramiento $\nu(\text{C}=\text{O})$, al no existir puente de hidrógeno intramolecular.

En la región espectral por debajo de los 650 cm⁻¹ se observan numerosas bandas de absorción con intensidad de media a baja. Aquellas vibraciones con contribuciones de los movimientos $\pi(\text{C}=\text{S})$, $\delta(\text{C}=\text{S})$ y $\delta(\text{NCN})$ se asignaron teniendo en cuenta la intensidad relativa de sus bandas en los espectros Raman e IR (figuras III.2 y III.3 y tabla III.2). Para realizar estas asignaciones, también se tuvieron en cuenta los resultados informados en la literatura para estos fundamentales en otros derivados de tiourea [147,148,197]. En esta región, aparecen también vibraciones de los grupos sustituyentes, en particular, aquellas producidas por la deformación de los anillos [157].

Espectros IR [220]

Las bandas de absorción que aparecen en los espectros IR de los compuestos estudiados corresponden a los movimientos de estiramiento y doblaje (en el plano y fuera de él) de los grupos polares. Aquellos correspondientes a átomos ligeros son particularmente intensos. Por ejemplo, los compuestos con sustituyentes aromáticos producen bandas intensas por encima de los 3000 cm⁻¹ producto de los estiramientos $\nu(\text{C}-\text{H})$, mientras que aquellos derivados con sustituyentes alifáticos muestran estas bandas alrededor de los 2800 cm⁻¹. En esta región caen también las bandas correspondientes a los estiramientos $\nu(\text{N}-\text{H})$, en el rango 3396-3204 cm⁻¹ para los NH libres y 3190-3100 cm⁻¹ para los asociados (como –N₃H⁺···O=C– en la Serie 1). En algunos compuestos de la Serie 2 también se observa la

absorción debida al NH asociado. Esto se debe presumiblemente a las asociaciones intermoleculares, ya que no existe el puente de hidrógeno intramolecular. La banda en estos casos es bastante ancha. El estiramiento carbonílico $\nu(\text{C=O})$, en ambas series sigue las mismas regularidades que se discutieron arriba a partir de los espectros Raman. Así, para los compuestos de la Serie 1 la banda aparece entre 1701 cm^{-1} y 1666 cm^{-1} , algo más bajo que lo informado por Neuffler [168]. Esta disminución de la frecuencia carbonílica es atribuida a la conjugación existente con la nube π del anillo furánico y a la presencia del puente de hidrógeno intramolecular con el oxígeno carbonílico. En el caso de los compuestos de la Serie 2 el $\nu(\text{C=O})$ aparece en un intervalo más amplio, entre 1709 cm^{-1} y 1657 cm^{-1} . Se observa una tendencia hacia valores superiores con el aumento del volumen de los grupos presentes. Se ha observado que los efectos estéricos de los grupos en el N_3 pueden variar las barreras de rotación y los ángulos de torsión del grupo tioureido, impidiendo en diferente medida la resonancia amídica con el grupo C=O [173].

La región entre $1600\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ es rica en bandas de absorción intensas de los grupos sustituyentes. Una vez identificadas estas bandas [157], se facilita la asignación de aquellas absorciones debidas al núcleo tioureido (bandas I, II y III; ver figuras III.2 y III.3 y la tabla III.3.). Estas bandas son relativamente intensas en los espectros IR debido a la contribución de los grupos polares. Aún por debajo de 800 cm^{-1} , los compuestos estudiados muestran bandas de absorción intensas comparadas con las que se observan en los espectros Raman. Estas bandas resultan de los movimientos de doblaje fuera del plano y los de deformación de los anillos.

Tabla III.3. Series1 y 2: números de onda de las bandas IR en la región 1750-400 cm⁻¹.

No.	$\nu_{C=O}$	Bandas tioureido			
		I	II	III	IV
1	1669(m)	1525(f)	1355(f)	1166(f)	741(m)
2	1681(f)	1546(m)	1352(f)	1165(f)	763(m)
3	1669(m)	1546(f)	1335(f)	1161(f)	784(d)
4	1667(m)	1527(f)	1336(f)	1179(f)	747(m)
5	1701(f)	1555(f)	1319(f)	1149(f)	797(m)
6	1672(f)	1518(f)	1349(f)	1165(f)	744(m)
7	1662(f)	1507(f)	1364(m)	1174(f)	717(d)
8	1666(f)	1523(f)	1347(f)	1179(f)	720(d)
9	1699(f)	1490(f)	1370(f)	1156(m)	701(m)
10	1674(f)	1514(f)	1373(f)	1187(f)	707(m)
11	1667(f)	1513(f)	1372(f)	1186(m)	700(m)
12	1709(f)	1534(f)	1395(f)	1192(f)	712(m)
13	1667(f)	1537(f)	1329(f)	1177(f)	746(m)
14	1667(f)	1548(f)	1324(m)	1173(f)	747(m)
15	1666(f)	1515(f)	1345(m)	1175(f)	756(m)
16	1668(f)	1532(f)	1375(m)	1186(f)	749(m)
17	1673(f)	1538(f)	1341(m)	1177(f)	753(m)
18	1667(f)	1530(f)	1378(f)	1177(f)	693(m)
19	1657(f)	1519(f)	1374(f)	1176(f)	699(m)

Intensidad: f: fuerte; m: media; d: débil

Se asigna para todas los compuestos estudiados una absorción $\nu(\text{C}=\text{C})$ aromático entre 1550 y 1615 cm^{-1} , no pudiendo asignarse la banda ($\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$) debido a la superposición con la intensa banda tioureido I. Como ya se discutió previamente, la asignación de la banda tioureido IV en los derivados de tiourea ha sido incierta, debido a su baja intensidad y a la gran cantidad de bandas que aparecen en esta zona de los espectros IR llamada "huella dactilar". La identificación previa de esta banda en los espectros Raman nos permitió describirla, además, en los espectros IR.

Espectros Raman e IR y el comportamiento de las 1-furoiltiureas como ionóforos [220]

Las 1-furoiltiureas obtenidas se probaron como ionóforos en electrodos selectivos para Cd(II) , Hg(II) y Pb(II) [123-128] (ver Anexo). Los mejores resultados se describieron para las 1-furoiltiureas 3-monosustituidas (Serie 1), de acuerdo con su sensibilidad y selectividad. Con excepción del compuesto 5, los miembros de esta serie muestran una respuesta lineal (nernstiana) hacia estos iones en un amplio rango de concentraciones, una reversibilidad apropiada y ausencia de envenenamiento de la membrana tras varias semanas de funcionamiento. Este comportamiento ha sido asociado a la existencia del puente de hidrógeno intramolecular $-\text{N}_3\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}-$, el cual estabiliza la conformación "S" y restringe la interacción metal-ligando sólo al átomo de azufre. Debido a este puente de hidrógeno, las bandas carbonilo $\nu(\text{C}=\text{O})$ de los compuestos de esta serie tienen frecuencias más bajas que las aciltiureas típicas [150] (tablas III.2 y III.3). Estos compuestos muestran la correspondiente vibración $\nu(\text{C}=\text{S})$ (banda IV) en el rango 773-723 cm^{-1} . Estos valores relativamente altos indican un elevado carácter parcial de doble enlace del grupo tiocarbonilo y una menor nucleofilidad del átomo de azufre respecto a las alquiltiureas. El alto valor de

frecuencia de la vibración $\nu(\text{C}=\text{O})$ en 1699 cm^{-1} para el compuesto 5, concuerda con el ya discutido enlace por puente de hidrógeno entre el nitrógeno piridínico y el protón ácido unido a N_1 . Este compuesto presenta una conformación en “U” para los grupos $\text{C}=\text{O}$ y $\text{C}=\text{S}$, que provee al ion metálico de dos sitios de coordinación (posibilidad de formación de complejos quelatos). Un comportamiento análogo pudiera presentarse en el compuesto 2.

Por su parte, los compuestos de la Serie 2 presentan un pobre resultado como ionóforos de metales pesados en electrodos selectivos debido a su baja selectividad y tiempo de vida. En estos compuestos, los grupos $\text{C}=\text{O}$ y $\text{C}=\text{S}$ pudieran adoptar una conformación en “U”, que favorece la coordinación quelatada de numerosos iones metálicos [127]. El efecto quelato de un ligando se relaciona usualmente con una alta estabilidad del complejo resultante. Esto pudiera explicar la baja reversibilidad y el corto tiempo de vida de los electrodos preparados con esos compuestos como ionóforos. Los cálculos DFT demuestran el elevado carácter nucleofílico del átomo de azufre en estos compuestos [173,176]. En concordancia con la bibliografía, detectamos para los compuestos de la Serie 2 valores de frecuencia para la banda $\nu(\text{C}=\text{S})$ menores que los correspondientes a los compuestos de la Serie 1. Esto significa un menor carácter parcial de doble enlace del grupo tiocarbonilo. Experimentalmente, los valores de $\nu(\text{C}=\text{S})$ en IR y Raman indican que el átomo de azufre en la Serie 2 es más nucleofílico que en la Serie 1.

Las regularidades que se observan en las vibraciones IR y Raman para $\nu(\text{C}=\text{S})$ y $\nu(\text{C}=\text{O})$ en los compuestos de ambas series están en correspondencia con el comportamiento de los mismos como ionóforos en electrodos selectivos de iones de metales

pesados. En este sentido, ambas técnicas pueden ser útiles para predecir la conveniencia de nuevos derivados de tiourea para esta aplicación analítica.

Espectros de RMN-¹H [175]

Para las asignaciones espectrales nos basamos en los trabajos de Otazo [169] basados en el análisis correlacional y el experimento con quelatos paramagnéticos de Eu(III) [172]. Además de las diferentes técnicas relacionadas en la parte experimental y la utilización de tablas [224], se utilizó el programa de cálculo de espectros ACD (*Advanced Chemistry Development Inc.*)- RMN.

Para los compuestos de la Serie 1 las dos señales más desapantalladas del espectro son anchas y desaparecen con la adición de D₂O, y se asignan a los protones NH (figura III.4), como se informa previamente para aroiltiureas 3-monosustituidas con grupos aromáticos [169,171]. Sin embargo, para las 1-furoiltiureas 3-monosustituidas la asignación específica de cada señal NH no resulta evidente para todos los compuestos, especialmente en los que presentan grupos alifáticos.

En las moléculas de esta familia existe la posibilidad de formación de enlace por puente de hidrógeno intramolecular del N₃-H con el grupo carbonilo [169-171] que puede confundir su asignación con la del protón N₁-H debido al marcado carácter ácido que presenta éste protón [171] y su fuerte efecto de solvatación debido al dimetilsulfóxido (DMSO) [169].

Tabla III.4. Desplazamientos químicos (ppm) de los protones NH y furánicos en DMSO- d_6 .

1-furoiltiureas 3-monosustituidas					
No.	δ_{N1-H}	δ_{N3-H}	δ_{H-3}	δ_{H-4}	δ_{H-5}
<i>AROMATICAS</i>					
1	11.25(s)	12.37(s)	7.85(d)	6.74(dd)	8.05(d)
2	11.81(s)	12.43(s)	7.91(m)	6.77(dd)	8.10(m)
3	9.78(s)	8.71(s)	7.86(d)	6.75(dd)	8.09(d)
4	9.84(s)	8.78(s)	7.87(d)	6.75(dd)	8.16(d)
5	11.41(s)	13.04(s)	7.88(m)	6.77(dd)	8.08(d)
6	11.34(s)	12.08(s)	7.87(d)	6.76(dd)	8.07(d)
7	11.50(s)	12.48(s)	7.81(d)	6.79(d)	8.10(d)
8*	8.20(s)	12.23(s)	7.38(d)	6.63(dd)	7.62(dd)
<i>ALIFATICAS</i>					
13	11.13(s)	11.04(t)	7.82(d)	6.71(dd)	8.01(d)
14	11.11(s)	10.94(t)	7.79(d)	6.69(dd)	7.98(d)
15	10.96(s)	10.69(d)	7.78(d)	6.71(dd)	8.02(d)
16	10.90(s)	10.77(t)	7.73(d)	6.69(dd)	7.97(d)
17	10.90(s)	10.60(t)	7.76(dd)	6.70(dd)	8.00(d)
1-furoiltiureas 3,3-disustituidas					
<i>AROMATICAS</i>					
9	11.04(s)	-	7.26(d)	6.56(c)	7.82(d)
10	10.60(s)	-	7.28(m)	6.57(s)	7.81(d)
11	10.54(s)	-	7.18(d)	6.65(c)	7.78(d)
12	10.58(s)	-	7.15(d)	6.54(c)	7.77(d)
<i>ALIFATICAS</i>					
18	10.39(s)	-	7.40(d)	6.66(c)	7.91(d)
19	10.51(s)	-	7.47(c)	6.67(c)	7.93(c)

* El compuesto 8 sólo fue soluble en $CDCl_3$.

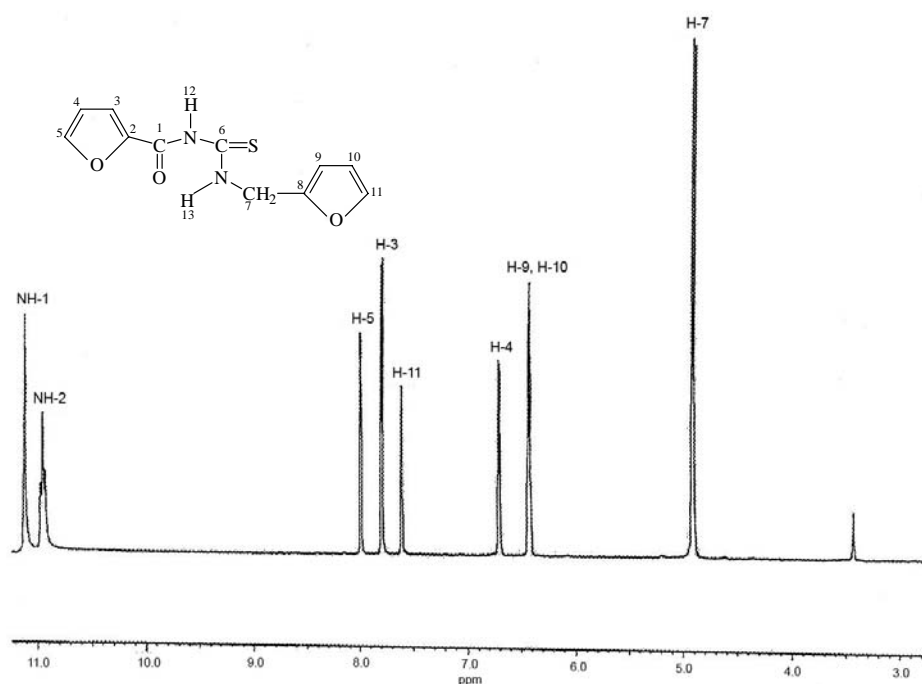


Figura III.4. Espectro de RMN- ^1H de la 1-furoil-3-furfuriltiourea (14).

En la mayoría de los compuestos con sustituyente aromático en N_3 el protón $\text{N}_3\text{-H}$ presenta un mayor desplazamiento químico, entre 12 y 13 ppm. Esto se ha demostrado previamente mediante análisis correlacional de los δ_{NH} en $\text{DMSO}-d_6$ con las constantes de Hammett (σ) [169] y mediante la adición de Eu (III) en CDCl_3 [170].

Los compuestos 3 y 4 no presentan señales a esos bajos campos. Al parecer, la presencia de grupos electroaceptores fuertes ($-\text{CF}_3$ y $-\text{CN}$) en el grupo fenilo inhibe la

formación del puente de hidrógeno intramolecular. Deben realizarse experimentos adicionales con otros grupos sustituyentes fuertemente electroaceptores. También se observa un comportamiento anormal para el compuesto 5. El espectro muestra cuatro señales NH a la misma temperatura. Es probable la existencia de un equilibrio conformacional (figura III.5). A 80 °C el espectro presentó sólo dos señales NH con igual integración (tabla III.4).

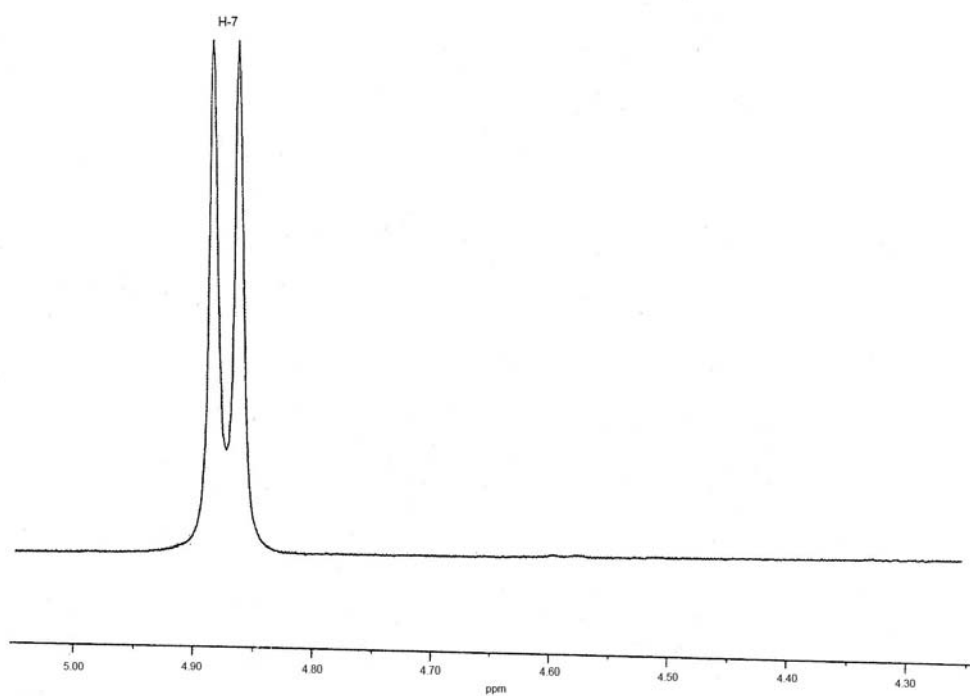


Figura III.4. Espectro de RMN-¹H de la 1-furoil-3-furfuriltiourea (14) (ampliado).

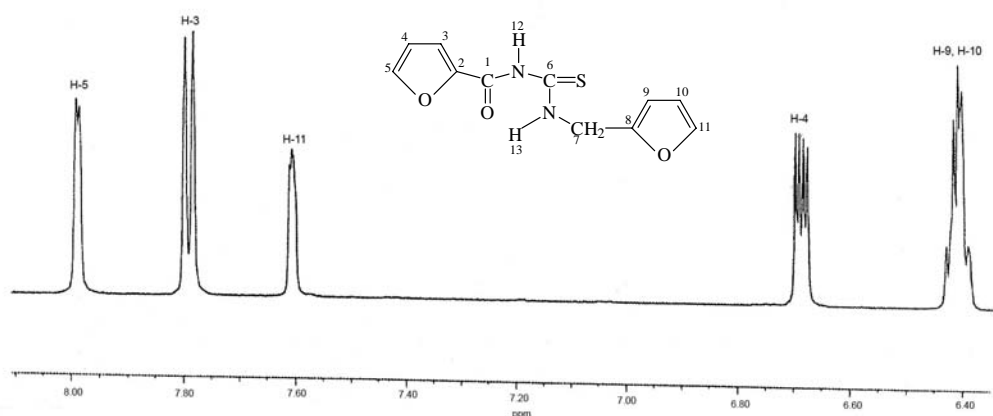


Figura III.4. Espectro de RMN- ^1H de la 1-furoil-3-furfuriltiourea (14) (ampliado) (cont.).

Como ya mencionamos, la identificación de cada señal NH no es evidente en el caso de los compuestos con sustituyentes alifáticos en N_3 (13,14,15,16 y 17). Debido a la ausencia del efecto desapantallante del anillo aromático, ambas señales NH están muy cercanas, entre 10.6 y 11.2 ppm. Sin embargo, en el caso de los compuestos 13,14,16 y 17 la señal NH menos desapantallada del espectro aparece en la forma de un triplete, interpretada en todos los casos como resultado del acoplamiento entre el protón $\text{N}_3\text{-H}$ con los protones $-\text{CH}_2$ vecinos. Esto se ilustra en la figura III.6 para el compuesto 14, donde además se muestra el resultado de un experimento de doble resonancia homonuclear irradiando en $\delta=4.87$ ppm (resonancia de los protones del $-\text{CH}_2-$). Este resultado permite asignar sin ambigüedad las señales de los protones NH en los espectros de estas sustancias con grupos alifáticos. En el caso del compuesto 15 la señal del NH a mayor campo es un doblete, debido al acoplamiento vecinal con un solo protón ($-\text{CH}$).

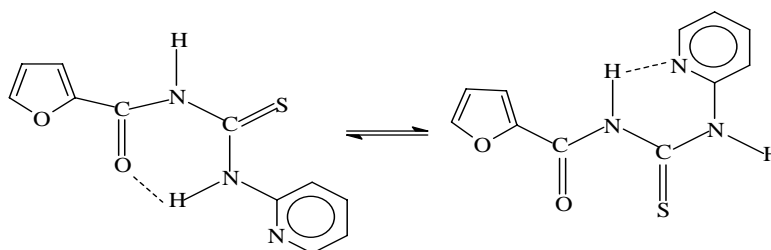


Figura III.5. Equilibrio conformacional propuesto para la 1-furoil-3-piridiltiourea (5).

El sistema de espines de los protones furánicos es el esperado para un sustituyente desactivante del anillo en posición 2 (entre 6 y 8 ppm), y es prácticamente insensible a la sustitución sobre el átomo de nitrógeno. Este hecho constituye una evidencia en el sentido de la reducida capacidad de transmisión de los efectos electrónicos por parte del fragmento -CO-NH-CS-N-.

El espectro de la molécula 8 fue registrado en CDCl_3 , por lo que los valores obtenidos difieren del resto.

En los compuestos de la Serie 2 la señal más desapantallada del espectro es ancha y desaparece tras la adición de D_2O (tabla III.4.). Como era de esperarse, esta señal corresponde al protón NH. Esta señal tiene el mayor desplazamiento químico en el compuesto 9 (ambos sustituyentes aromáticos) y el menor valor de desplazamiento químico en los compuestos 18 y 19 (ambos sustituyentes alquílicos).

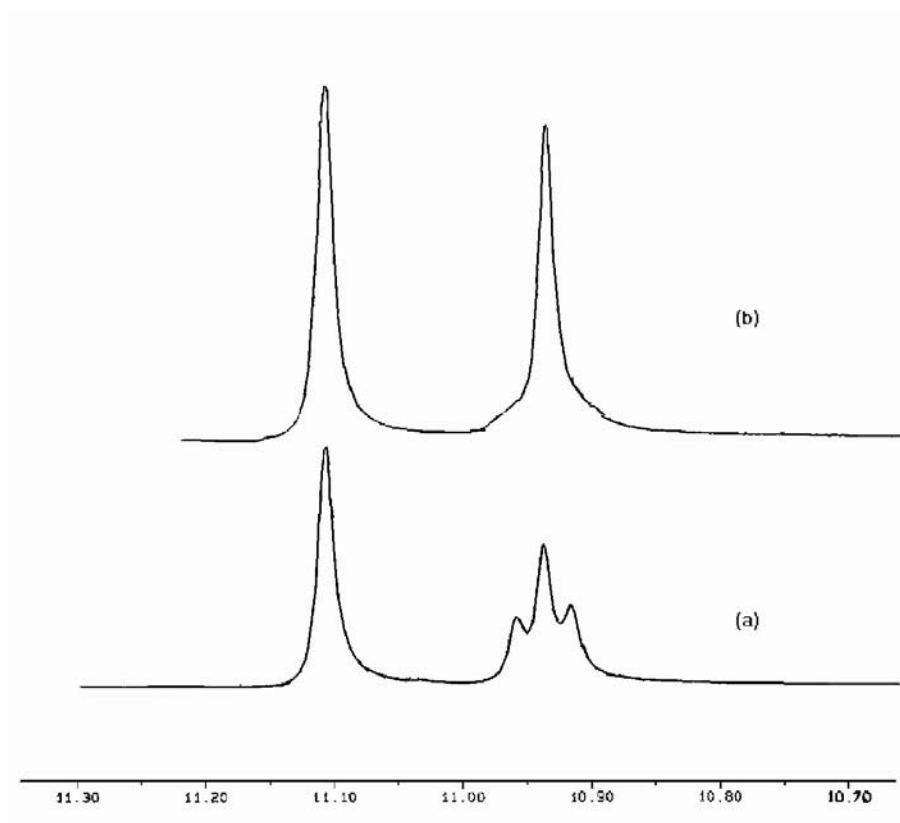


Figura III.6. Espectro RMN-¹H del compuesto 14 (señales del N₁-H y N₃-H) antes de irradiar (a) y tras la irradiación en $\delta = 4,87$ ppm (desplazamiento químico de los protones del grupo -CH₂-.) (b).

Los demás compuestos de esta serie (un sustituyente aromático y otro alquílico) presentan desplazamientos químicos similares entre ellos, e intermedios a los de 9 y 18. Así, la sustitución aromática sobre el átomo de nitrógeno desapantalla al protón NH. La secuencia en este cambio no es gradual, y puede explicarse no sólo sobre la base de los efectos electrónicos presentes, sino también por los cambios paramagnéticos que se producen

debido a las diferencias en los ángulos diedros del fragmento $-\text{CS}-\text{N}_3-\text{R}, \text{Ar}$. Estas diferencias se originan por el impedimento estérico de los grupos $-\text{R}$ o $-\text{Ar}$.

Los protones furánicos muestran también el sistema de espines típico para un sustituyente desactivante del anillo en posición 2 (entre 6 y 8 ppm). Este efecto no es importante para los protones furánicos H_5 y H_4 . El protón H_3 es un poco más sensible a los efectos espaciales de los sustituyentes en el átomo de nitrógeno N_3 . El bajo efecto de los cambios de sustituyente en N_3 a través del núcleo tioureido concuerda con la posición casi ortogonal de ambos sustituyentes.

Las tioureas pueden presentar un equilibrio conformacional en disolución debido a la barrera de rotación alrededor del enlace $\text{N}-\text{CS}$ [173]. Este equilibrio se observa a temperatura ambiente en el espectro del compuesto 18. Se observan dos señales correspondientes a los grupos $-\text{CH}_2-$ que colapsan a 70 °C.

Espectros de RMN- ^{13}C [175]

En la tabla III.5 se muestran los valores de los desplazamientos químicos de los espectros de RMN- ^{13}C para observar las posibles regularidades en los carbonos del furano y los grupos $\text{C}=\text{O}$ y $\text{C}=\text{S}$. A modo de ejemplo, en la figura III.7 se muestra el espectro de RMN- ^{13}C en $\text{DMSO}-d_6$ de la 1-furoil-3-furfuriltiourea (14).

En todos los casos las dos señales más desapantalladas se asignan a los átomos de carbono de los grupos tiocarbonilo y carbonilo, con el primero a campos más bajos debido a que posee una energía de excitación $n \rightarrow \pi^*$ menor [224].

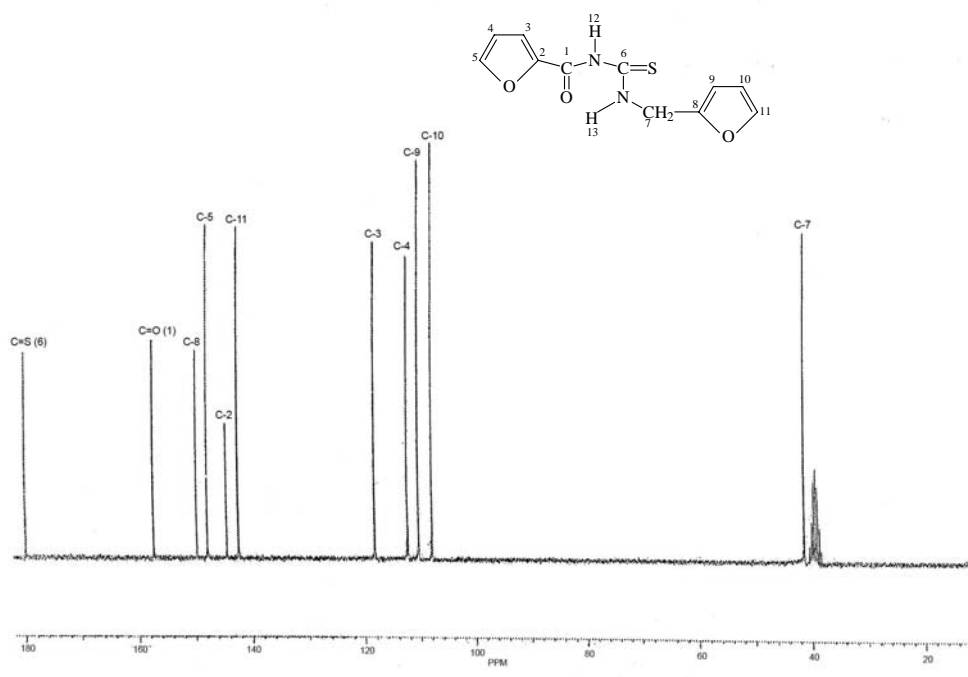


Figura III.7. Espectro de RMN- ^{13}C de la 1-furoil-3-furfuriltiourea (14).

Se obtuvo evidencia experimental para la asignación de las señales del grupo tiocarbonilo mediante el resultado del experimento de desacoplamiento alternado para el compuesto 18 (tomado como modelo) con el objetivo de obtener la constante de acoplamiento escalar ^{13}C - ^1H . Este experimento se muestra en la figura III.8.

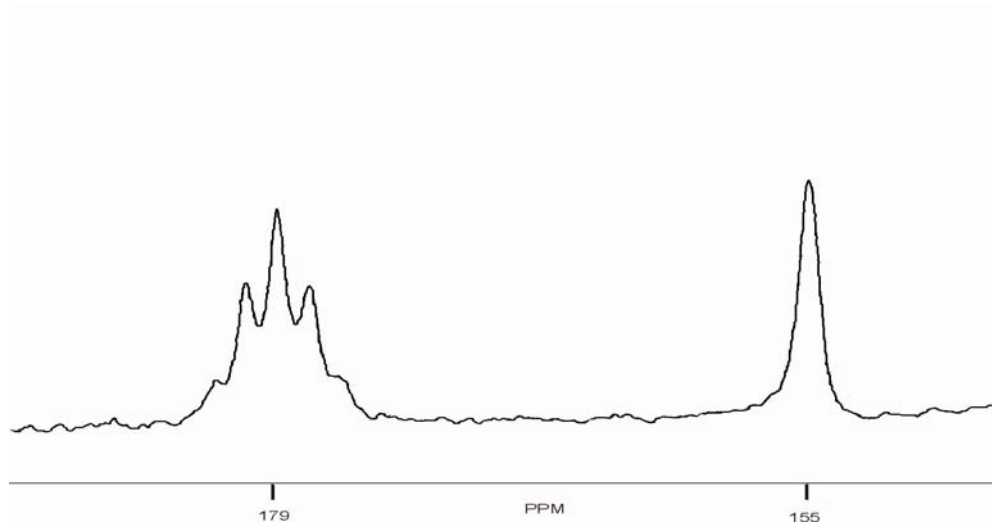


Figura III.8. Espectro RMN- ^{13}C de la 1-furoil-3,3-dietiltiourea (18) (señales del C=S y el C=O) con desacoplamiento alternado.

Se obtiene un singlete a $\delta=155.5$ ppm y un multiplete a $\delta=179.1$ ppm. La multiplicidad y las intensidades relativas de ambas señales se interpretan con un análisis de primer orden, como un quintuplete con una constante de acoplamiento $^3J_{\text{CH}}$ de 5.0 Hz. Esta señal corresponde al acoplamiento del ^{13}C del grupo tiocarbonilo con cuatro protones de los dos grupos $-\text{CH}_2-$ vecinales.

Las 1-furoiltioureas-3-sustituidas en $\text{DMSO}-d_6$ muestran las señales de los carbonos furánicos entre 110 y 149 ppm y para aquellas con grupos fenilo, las señales del anillo bencénico aparecen entre 124 y 145 ppm (ver Capítulo II). Al igual que en el caso de los espectros de RMN- ^1H , los desplazamientos químicos de los átomos de carbono-13 del anillo furánico de todas las 1-furoiltioureas sintetizadas son prácticamente insensibles a los

sustituyentes en el N₃. Algo similar ocurre con el desplazamiento químico del grupo carbonilo analizando separadamente las 1-furoiltiureas 3-monosustituidas y las 3,3-disustituidas.

Sin embargo, mientras en las tioureas 3-monosustituidas el valor de la señal del carbono carbonílico aparece entre 157.3 y 157.5 ppm, en las 3,3-disustituidas dicha señal está entre 153.0 y 154.5 ppm, observándose muy poca influencia en los cambios de sustituyentes dentro de cada familia que indican la poca capacidad de transmisión del efecto de los sustituyentes sobre el átomo de nitrógeno por parte del fragmento molecular -CO-NH-CS-N-. La diferencia de 4 ppm entre los δ_{CO} de ambas series se debe a la presencia del puente de hidrógeno intramolecular en las primeras que desapantalla al carbono carbonílico por efecto de la protonación.

Por otra parte, la señal asignada al grupo C=S muestra cierta sensibilidad al sustituyente, sobre todo en los compuestos disustituidos. No hay posibilidad de analizar los efectos electrónicos ya que está muy afectado por los efectos de anisotropía cuando están presentes los sustituyentes con anillos aromáticos.

En todos los casos existe correspondencia entre el número de átomos de carbono y el número de señales que aparecen en los espectros. Asimismo, la técnica de edición espectral DEPT confirma la asignación efectuada que se muestra en el Capítulo II. El espectro del compuesto 5 presenta señales muy anchas debidas posiblemente al posible equilibrio conformacional ya mencionado (figura III.5). Este compuesto también presentó

algunas anomalías en sus espectros IR, Raman y RMN-¹H. A 80 °C, el espectro presenta señales estrechas, similares a las del resto de los compuestos estudiados.

Tabla III.5. Desplazamientos químicos (ppm) del C=S, C=O y de los carbonos furánicos.

No.	$\delta_{C=S}$	$\delta_{C=O}$	δ_{C-2}	δ_{C-3}	δ_{C-4}	δ_{C-5}
1-furoiltiureas 3-monosustituidas						
<i>AROMATICAS</i>						
1	178.4	157.2	144.4	118.4	112.3	148.1
2	180.3	157.3	144.2	118.8	112.5	148.4
3	178.8	157.4	144.6	118.9	112.4	148.6
4	179.4	157.5	144.7	118.8	112.7	148.5
5	178.0*	157.3*	145.9*	118.9*	113.3*	148.2*
6	179.3	157.4	144.4	118.4	112.4	148.1
7	180.4	157.5	144.5	118.5	112.4	148.1
8*	177.8	156.7	145.0	118.8	113.4	146.4
<i>ALIFATICAS</i>						
13	179.9	157.2	144.4	118.0	112.3	147.8
14	179.9	157.3	144.4	118.1	112.2	147.8
15	178.1	157.5	144.4	118.0	112.0	147.9
16	179.6	157.3	144.5	118.0	112.3	147.8
17	179.6	157.5	148.1	118.1	112.5	148.1
1-furoiltiureas 3,3-disustituidas						
<i>AROMATICAS</i>						
9	182.8	153.1	145.5	116.3	111.8	146.6
10	181.2	153.6	146.0	116.0	112.0	146.5
11	180.2	153.0	145.7	115.6	116.6	146.2
12	181.8	153.2	145.6	115.7	111.6	146.1
<i>ALIFATICAS</i>						
18	179.1	154.4	146.0	115.6	111.8	146.2
19	177.5	153.8	145.7	116.1	111.9	146.5

* Valores a 80 °C. El espectro de RMN-¹³C en DMSO a 25 °C presenta señales muy ensanchadas.

** El compuesto 8 sólo fue soluble en CDCl₃.

Estructuras cristalinas de los compuestos 1-furoil-3-(3-trifluorometilfenil)-tiourea (4), 1-furoil-3-(α -naftil)-tiourea (7), 1-furoil-3-etil-3-feniltiourea (11), 1-furoil-3-furfuriltiourea (14), 1-furoil-3-(2-hidroxietil)-tiourea (16) y 1-furoil-3-piperidiniltiourea (19)

En la tabla III.6 se presenta el sumario de los datos cristalográficos y del refinamiento estructural para los compuestos 4,7,11,14,16 y 19. Mientras, los diagramas Ortep correspondientes a estos compuestos se muestran en las figuras III.9-14. Por otra parte, en la tabla III.7, se informan las distancias de enlace estimadas.

Las distancias interatómicas obtenidas para los anillos se encuentran dentro de los valores adecuados [216], por lo que no merecen una discusión particular.

Los seis compuestos estudiados aparecen con la conformación esperada entre los grupos C=O y C=S [173], en dependencia de la mono o di-sustitución sobre el N₃ (N₂ en los diagramas Ortep). Este hecho está relacionado probablemente a la separación máxima que se alcanza para los centros de carga negativa, los átomos de oxígeno y de azufre de los grupos carbonilo y tiocarbonilo.

Tabla III.6. Resumen de la colección de los datos cristalográficos y del refinamiento estructural (compuestos 4, 7 y 11).

	Compuesto 4	Compuesto 7	Compuesto 11
<i>Fórmula empírica</i>	C ₁₃ H ₈ N ₂ O ₂ S	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₂ S	C ₂₈ H ₂₈ N ₄ O ₄ S ₂
<i>Peso molecular</i>	314.3	296.3	548.7
<i>Sistema cristalino</i>	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
<i>Grupo espacial</i>	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
<i>Dimensiones de la celda unidad</i>			
<i>a</i> (Å)	4.591(1)	9.402(2)	10.293(3)
<i>b</i> (Å)	13.125(7)	19.082(4)	13.954(3)
<i>c</i> (Å)	22.605(2)	7.880(2)	19.264(3)
<i>α</i> (°)	90.00	90.0	90.00
<i>β</i> (°)	94.65(2)	94.94(1)	93.62(2)
<i>γ</i> (°)	90.00	90.0	90.00
<i>Volumen</i> (Å ³)	1357.6(9)	1408.5(6)	2761.3(1)
<i>Z, Densidad</i> (cal.) (mg/m ³)	4, 1.5376	4, 1.3975	8, 2.6396
<i>Coefficiente de absorción</i> (mm ⁻¹)	0.253	0.235	1.671
<i>Radiación/longitud de onda</i> (Å)	Mo Ka/0.7107	Mo Ka/0.7107	Mo Ka/0.7107
Reflexiones colectadas	2472	1496	5612
Reflexiones independientes	1635	1066	4891
Reflexiones observadas	647	945	1314
Calidad del ajuste	0.942	1.102	1.004
Índices <i>R</i> finales	R- 0.0846 wR- 0.2287	R- 0.0297 wR- 0.0780	R- 0.0997 wR- 0.281
Diferencia electrónica residual (e Å ⁻³)	0.633 y -0.572	0.783 y -0.142	1.265 y -0.356

Tabla III.6. Resumen de la colección de los datos cristalográficos y del refinamiento estructural (cont.) (compuestos 14, 16 y 19).

	Compuesto 14	Compuesto 16	Compuesto 19
<i>Fórmula empírica</i>	C ₁₁ H ₁₀ N ₂ O ₃ S	C ₈ H ₉ N ₂ O ₃ S	C ₁₁ H ₁₃ N ₂ O ₂ S
<i>Peso molecular</i>	250.3	213.2	238.3
<i>Sistema cristalino</i>	Triclínico	Monoclínico	Ortorrómbico
<i>Grupo espacial</i>	P-1	C2/c	Pcab
<i>Dimensiones de la celda unidad</i>			
a(Å)	4.6120	28.4510	8.523(4)
b(Å)	11.4180	4.7350	8.692(2)
c(Å)	12.0980	14.7350	31.671(3)
α(°)	68.34	90.0	90.0
β(°)	83.19	93.67	90.0
γ(°)	89.37	90.0	90.0
<i>Volumen (Å³)</i>	587.55	1980.9	2346.4(2)
<i>Z, Densidad (cal.) (mg/m³)</i>	2, 1.415	2, 0.3575	4, 1.3492
<i>Coeficiente de absorción (mm⁻¹)</i>	0.273	0.0774	0.230
<i>Radiación/longitud de onda (Å)</i>	Mo Ka/0.7107	Mo Ka/0.7107	Mo Ka/0.7107
<i>Reflexiones colectadas</i>	3603	3139	2039
<i>Reflexiones independientes</i>	2771	2275	2111
<i>Reflexiones observadas</i>	1521	1796	1129
<i>Calidad del ajuste</i>	1.013	1.102	1.003
<i>Índices R finales</i>	R- 0.0484 wR- 0.1037	R- 0.0697 wR- 0.2102	R- 0.0785 wR- 0.2808
<i>Diferencia electrónica residual (e Å⁻³)</i>	0.370 y -0.222	0.783 y -0.532	0.696 y -0.749

Para los compuestos 4,7,14 y 16 (todos 3-monosustituídos) esta conformación está particularmente estabilizada por dos puentes de hidrógeno intramoleculares entre el protón N₁-H y el átomo de oxígeno del anillo furánico, y entre el átomo de oxígeno carbonílico y el protón N₃-H (figuras III.9, III.10, III.12 y III.13).

Para estos tres compuestos la fortaleza del puente de hidrógeno entre el protón N₁-H y el oxígeno furánico es similar, a juzgar por el valor de la distancia de enlace que se observa en los cuatro compuestos para esta interacción (valores entre 2.31-2.38 Å). Sin embargo, para el puente de hidrógeno entre el N₃-H y el oxígeno carbonílico que encierra la unidad -C(O)NHC(S)NHR en una estructura plana de seis miembros, se observan ciertas diferencias, debido al mayor efecto del sustituyente sobre la electronegatividad del N₃ (N(2)). Según las distancias de enlace N₃-H...O(2) (O(3)) para el compuesto 16 que aparecen en la tabla III.8, el orden de fortaleza de esta interacción es la siguiente (4 (1.90 Å) > 14 (1.95 Å) > 7 (1.99 Å) > 16 (2.00 Å)). En el caso del compuesto 16, la interacción N₃-H...O(3) está debilitada porque el átomo de hidrógeno participa en un puente de hidrógeno bifurcado en el que participa no sólo el átomo de oxígeno carbonílico, sino también el átomo de oxígeno del grupo hidroxietil, que es el sustituyente en N₃. Este hecho coincide con la diferencia observada en el desplazamiento químico de este protón para los compuestos 14 y 16. En este último, la señal aparece a campos más altos (protón menos desapantallado) (ver tabla III.4). En el compuesto 7, pudiera esperarse cierta influencia estérica del sustituyente (α -naftil, voluminoso y fuera del plano) en la menor fortaleza relativa de esta interacción. Sin embargo, es llamativo el hecho de que el espectro de RMN-¹H en DMSO para el compuesto 4 sugiere la ausencia de este puente de hidrógeno intramolecular. De hecho, como se verá en el próximo capítulo sobre la formación de complejos de estos

ligandos con CdCl_2 en medio etanólico [213], en la interacción entre la sal y el compuesto 4 parece intervenir el oxígeno carbonílico, a diferencia de lo que se observa con el resto de los derivados de tiourea sintetizados (interacción sólo a través del azufre tioacarbonílico).

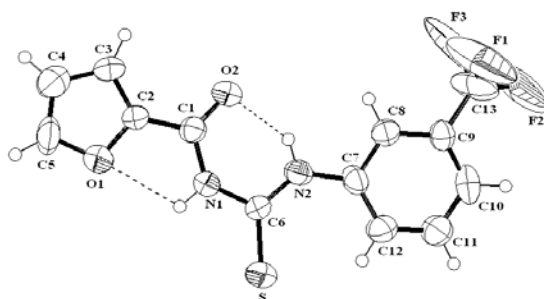


Figura III.9. Diagrama Ortep del compuesto 4 con el esquema de átomos numerados y elipsoides de sustitución en un nivel de probabilidad del 50 %. Se indican también los enlaces de hidrógeno intramoleculares.

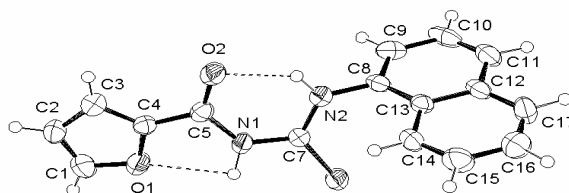


Figura III.10. Diagrama Ortep del compuesto 7 con el esquema de átomos numerados y elipsoides de sustitución en un nivel de probabilidad del 50 %. Se indican también los enlaces de hidrógeno intramoleculares.

Por otra parte, para este mismo ligando, se observa un comportamiento desordenado para los átomos de flúor. Los parámetros térmicos anisotrópicos son particularmente altos, 0.34234, 0.65357 y 0.08602 para F(1), F(2) y F(3) respectivamente. Sin embargo, se encuentran lo suficientemente lejos del núcleo tioureido como para inducir algún efecto sobre sus centros nucleofílicos. La posición que ocupan esos átomos de flúor al final de la molécula favorece este comportamiento.

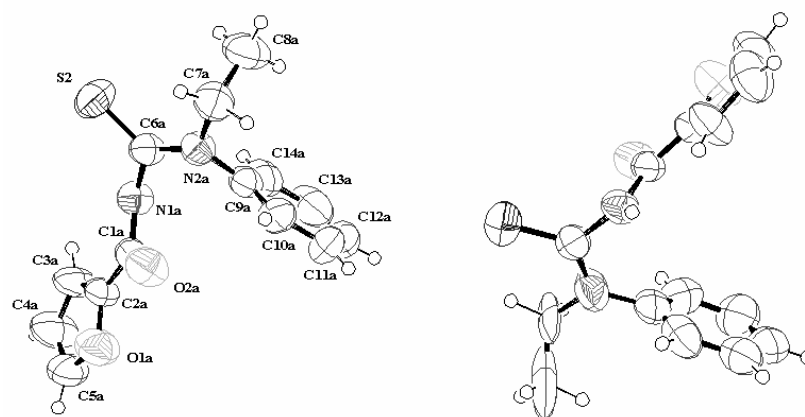


Figura III.11. Dos moléculas unidad para 11 donde se indican el esquema de átomos numerados y los elipsoides térmicos en un 50 % de sustitución.

El compuesto 11 se observa como dos confórmeros diferentes (figura III.11). La ausencia de puentes de hidrógeno intramoleculares permite una mayor flexibilidad a la molécula. Su estructura es el resultado del equilibrio entre estos dos confórmeros que presentan pequeñas diferencias en sus distancias de enlace, en particular dentro del núcleo tioureido (tabla III.7). Estos dos confórmeros asumen una conformación torcida, con los átomos de azufre y oxígeno apuntando en direcciones opuestas aproximadamente para alcanzar la máxima distancia O-S, lo que contribuye a un mínimo de energía conformacional de la molécula como un todo.

Tabla III.7. Distancias de enlace seleccionadas (Å) (compuestos 4,7 y 11).

4		7		11	
<i>Enlace</i>		<i>Enlace</i>		<i>Enlace</i>	
S-C(6)	1.645(1)	S-C(7)	1.663(3)	S(1)-C(6B)	1.629(1)
N(1)-C(1)	1.381(2)	N(1)-C(5)	1.375(4)	S(2)-C(6A)	1.672(1)
N(1)-C(6)	1.396(1)	N(1)-C(7)	1.391(4)	C(1A)-N(1A)	1.424(3)
N(2)-C(6)	1.320(1)	N(2)-C(7)	1.345(5)	C(1B)-N(1B)	1.329(2)
N(2)-C(7)	1.406(2)	N(2)-C(8)	1.436(4)	N(1A)-C(6A)	1.417(1)
O(1)-C(5)	1.354(3)	O(1)-C(1)	1.362(5)	N(2A)-C(6A)	1.307(1)
O(1)-C(2)	1.371(1)	O(1)-C(4)	1.367(4)	N(2A)-C(9A)	1.410(9)
O(2)-C(1)	1.235(1)	O(2)-C(5)	1.231(4)	N(2A)-C(7A)	1.473(2)
C(1)-C(2)	1.443(3)	C(5)-C(4)	1.454(5)	N(1B)-C(6B)	1.415(1)
C(2)-C(3)	1.350(4)	C(4)-C(3)	1.349(5)	C(6B)-N(2B)	1.335(2)
C(3)-C(4)	1.405(6)	C(3)-C(2)	1.406(6)	O(5)-C(1B)	1.227(1)
C(4)-C(5)	1.322(7)	C(2)-C(1)	1.331(6)	C(1A)-O(2A)	1.182(2)
C(7)-(12)	1.383(5)	C(8)-C(13)	1.412(4)	C(2B)-O(4B)	1.338(5)
C(7)-C(8)	1.385(3)	C(8)-C(9)	1.364(5)	C(5B)-O(4B)	1.338(5)
C(8)-C(9)	1.398(3)	C(9)-C(10)	1.405(6)	C(2A)-O(1A)	1.328(5)
C(9)C(10)	1.367(5)	C(10)-C(11)	1.364(6)	C(5A)-O(1A)	1.328(5)
C(9)C(13)	1.448(6)	C(11)-C(12)	1.411(6)	C(1A)-C(2A)	1.483(1)
C(10)C(11)	1.372(5)	C(13)-C(14)	1.430(5)	C(1B)-C(2B)	1.453(1)
C(11)C(12)	1.368(4)	C(14)C(15)	1.362(5)	C(2B)-C(3B)	1.338(5)
C(13)-F(2)	1.186(8)	C(15)C(16)	1.392(6)	C(2A)-C(3A)	1.328(5)
C(13)-F(3)	1.21(2)	C(16)C(17)	1.351(7)	C(3B)-C(4B)	1.338(5)
C(13)-F(1)	1.235(8)			C(3A)-C(4A)	1.328(5)
				C(4B)-C(5B)	1.338(5)
				C(4A)-C(5A)	1.328(5)
				C(9A)-C(10A)	1.390(2)
				C(9B)-C(10B)	1.390(2)
				C(9A)-C(14A)	1.390(2)
				C(9B)-C(14B)	1.390(2)
				C(10A)-C(11A)	1.390(2)
				C(10B)-C(11B)	1.390(2)
				C(11A)-C(12A)	1.390(2)
				C(11B)-C(12B)	1.390(2)
				C(12A)-C(13A)	1.390(2)
				C(12B)-C(13B)	1.390(2)

Tabla III.7. Distancias de enlace seleccionadas (Å) (cont.) (compuestos 14,16 y 19).

14		16		19	
<i>Enlace</i>		<i>Enlace</i>		<i>Enlace</i>	
S-C(7)	1.673(5)	S-C(6)	1.670(2)	S-C(6)	1.672(8)
				S-C(6)	1.72(3)
				S-C(6)	1.75(5)
N(1)-C(6)	1.373(6)	N(1)-C(5)	1.360(3)	N(1)-C(6)	1.422(6)
N(1)-C(7)	1.394(5)	N(1)-C(6)	1.390(3)	N(1)-C(1)	1.358(7)
N(2)-C(7)	1.336(6)	N(2)-C(6)	1.321(3)	N(2)-C(6)	1.326(7)
N(2)-C(8)	1.460(6)	N(2)-C(7)	1.450(4)	N(2)-C(7)	1.471(7)
O(1)-C(5)	1.359(6)	O(1)-C(4)	1.366(3)	N(2)-C(11)	1.459(8)
O(3)-C(12)	1.485(1)	O(2)-C(8)	1.421(4)	O(1)-C(2)	1.360(8)
O(2)-C(6)	1.226(6)	O(3)-C(5)	1.231(3)	O(2)-C(1)	1.219(7)
C(6)-C(5)	1.458(6)	C(5)-C(4)	1.452(4)	O(1)-C(5)	1.364(7)
C(5)-C(4)	1.351(7)	C(4)-C(1)	1.328(5)	C(1)-C(2)	1.467(7)
C(4)-C(3)	1.421(8)	C(1)-C(2)	1.410(6)	C(2)-C(3)	1.358(8)
C(3)-C(1)	1.320(9)	C(2)-C(3)	1.310(6)	C(3)-C(4)	1.424(9)
C(8)-C(9)	1.475(6)	C(7)-C(8)	1.501(4)	C(4)-C(5)	1.294(1)
C(9)-C(10)	1.364(7)			C(7)-C(8)	1.493(1)
C(10)-C(11)	1.369(8)			C(8)-C(9)	1.507(2)
C(11)-C(12)	1.291(1)			C(9)-C(10)	1.522(1)
O(3)-C(9)	1.354(8)			C(10)-C(11)	1.485(1)

En contraste con este resultado, se informa para un compuesto similar (1-furoil-3-bencil-3-feniltiourea (12)) una conformación de tipo “U” entre los grupos C=O y C=S [127]. Este último compuesto no se recomienda para ser empleado como ionóforo en electrodos

selectivos de iones de metales pesados para prevenir la posible formación de quelatos muy estables, los cuales disminuyen el tiempo de vida de los sensores o envenenan la membrana. De acuerdo con la estructura de 11, no se espera esa desventaja para este compuesto.

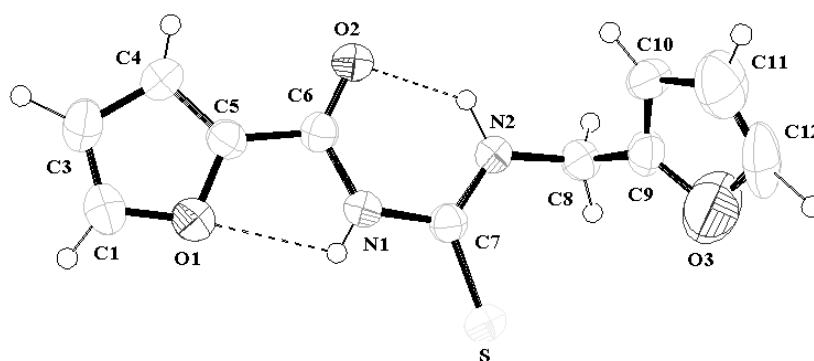


Figura III.12. Diagrama Ortep del compuesto 14 con el esquema de átomos numerados y elipsoides de sustitución en un nivel de probabilidad del 50 %. Se indican también los enlaces de hidrógeno intramoleculares.

Por otra parte, en el compuesto 19 el puente de hidrógeno entre el protón N_1-H y el átomo de oxígeno del anillo furánico contribuye a la estabilización de la conformación “S” torcida que forman los grupos $C=O$ y $C=S$. Este enlace de hidrógeno puede considerarse de fortaleza intermedia, según la distancia protón-oxígeno estimada, 2.375(4) Å (tabla III.8). El átomo de azufre de este compuesto muestra una distorsión marcada con tres posiciones estadísticas. Este comportamiento está favorecido por la conformación de la molécula (figura III.14).

Tabla III.8. Distancias de los enlaces de hidrógeno intramoleculares (Å) y ángulos (°)

	D-H(Å)	D...A(Å)	H...A(Å)	D-H...A (°)
4	N(1)-H(1): 0.860(8) N(2)-H(2): 0.860(9)	N(1) O(1): 2.730(1) N(2) O(2): 2.639(2)	H(1) O(1): 2.314(8) H(2) O(2): 1.897(7)	N(1)-H(1) O(1): 109.96(1) N(2)-H(2) O(2): 143.55(4)
7	N(1)-H(1): 0.92(5) N(2)-H(2): 0.86(4)	N(1) O(1): 2.674(4) N(2) O(2): 2.698(3)	H(1) O(1): 2.38(4) H(2) O(2): 1.99(4)	N(1)-H(1) O(1): 98(3) N(2)-H(2) O(2): 139(3)
14	N(1)-H(1): 0.79(6) N(2)-H(2): 0.96(5)	N(1) O(1): 2.677(5) N(2) O(2): 2.685(5)	H(1) O(1): 2.32(6) H(2) O(2): 1.95(5)	N(1)-H(1) O(1): 109(5) N(2)-H(2) O(1): 131(5)
16	N(1)-H(4): 0.80(3) N(2)-H(5): 0.83(2) N(2)-H(5): 0.83(2)	N(1) O(1): 2.727(3) N(2) O(2): 2.789(3) N(2) O(3): 2.668(3)	H(1) O(1): 2.35(2) H(5) O(2): 2.50(2) H(5) O(3): 2.00(2)	N(1)-H(4) O(1): 110(2) N(2)-H(5) O(2): 102.1(8) N(2)-H(5) O(3): 137(2)
19	N(1)-H(1): 0.860(5)	N(1) O(1): 2.749(5)	H(1) O(1): 2.375(4)	N(1)-H(1) O(1): 106.78(8)

El átomo de azufre permanece en una región prácticamente libre de interacciones de los átomos vecinos, excepto el átomo de carbono C(6). Como un efecto inducido, este último átomo aparece también en tres posiciones estadísticas.

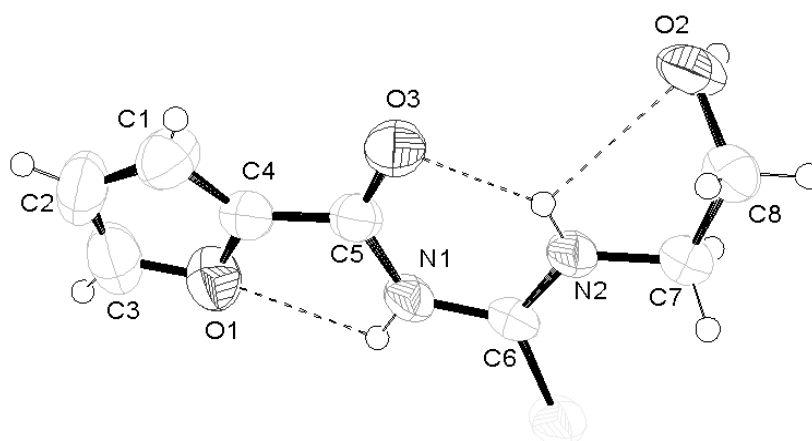


Figura III.13. Diagrama Ortep para 16 el esquema de átomos numerados y elipsoides de sustitución en un nivel de probabilidad del 50 %. Se indica también los enlaces de hidrógeno intramoleculares.

Debido a los puentes de hidrógeno intramoleculares existentes en los compuestos 4,7,14 y 16 se establecen barreras de rotación de los enlaces simples. La formación del puente de hidrógeno con el oxígeno carbonílico produce un incremento en el orden de enlace del C(1)-N(1). Esta interacción intramolecular aumenta la electrofilicidad del átomo de carbono carbonílico C(1), inducida por la mayor electronegatividad del oxígeno carbonílico que participa en el puente de hidrógeno, y por tanto se refuerza el efecto de resonancia amídica. Este efecto no se ve contrarestando por la existencia del puente de hidrógeno intramolecular (de menor fortaleza) en el que participa el oxígeno furánico, que produce un

efecto contrario al aumentar la electronegatividad del nitrógeno N₁. Así, las distancias C(1)-N(1) (C(5)-N(1) en el 7) para los compuestos 4,7,14 y 16 son 1.381(2), 1.375(4), 1.373(6) y 1.360(3) Å respectivamente, mientras que para los compuestos 11 y 19 (donde no hay puente de hidrógeno intramolecular donde participe el oxígeno carbonílico) las distancias de este enlace son mayores y muy similares, 1.424(3) y 1.422(6) Å. Un comportamiento análogo se observa cuando estas distancias C(1)-N(1) se comparan con los valores que se informan para la tiourea simple [225].

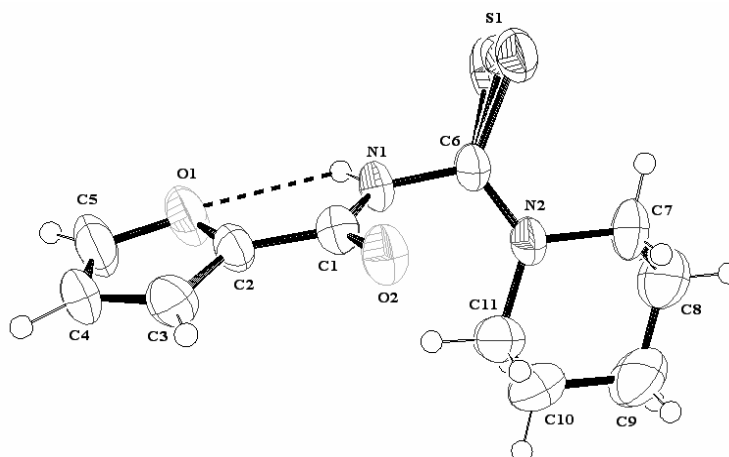


Figura III.14. Diagrama Ortep para 19 el esquema de átomos numerados y elipsoides de sustitución en un nivel de probabilidad del 50 %. Se indica también el enlace de hidrógeno intramolecular.

Los otros enlaces C-N tales como C(6)-N(2) y C(6)-N(1) son menores que un enlace C-N normal (1.468 Å), lo cual indica que estos enlaces tienen un pronunciado carácter de doble enlace. Podemos deducir por tanto que estos derivados de tiourea integran un enlace π conjugado multielectrónico. Estos compuestos son cristalinos y se encuentran en una

disposición acéntrica, conjugada y simétrica que puede ser favorable para el desarrollo de propiedades ópticas no lineales [226]. Este efecto es menor para el compuesto 11 debido a la ausencia de interacciones intramoleculares y la influencia del grupo fenilo, que interactúa con el par electrónico libre del N₃ (N₂), e inhibe la resonancia tioamídica. Las distancias de enlace C(6)-N(2) y C(6)-N(1) para el compuesto 11 permanecen alrededor de los 1.410 Å (tabla III.7).

En la aplicación de los derivados de tiourea estudiados en electrodos selectivos de iones, el carácter nucleofílico del átomo de azufre y el comportamiento no quelatante del ligando como un todo son características importantes [127,220]. La formación de quelatos favorece el envenenamiento de los electrodos. Los seis compuestos a los que se les determinaron su estructura cristalina presentan una conformación de tipo “S” entre los grupos C=O y C=S (en el plano como en los compuesto 4,7,14 y 16, o torcida como en 11 y 19), la cual es desfavorable para una coordinación tipo quelato. Del estudio por RMN-¹H se pudo comprobar que para la mayor parte de los compuestos 3-monosustituídos obtenidos, se mantiene en disolución la fuerte interacción por puente de hidrógeno intramolecular entre el protón N₃-H y el oxígeno carbonílico. De la data estructural obtenida se puede inferir información acerca del carácter nucleofílico del átomo de azufre, particularmente a través de la distancia de enlace C(6)-S y de las distancias intermoleculares NH⁺...S. En el compuesto 4 la distancia C(6)-S es de 1.645(1) Å, más corta que los valores que se observan para 11 y 19, que son de 1.672(1) Å y 1.70 Å respectivamente (ver tabla III.9).

Tabla III.9. Distancias de los enlaces de hidrógeno intermoleculares (Å) y ángulos (°).

	D-H(Å)	D...A(Å)	H...A(Å)	D-H...A (°)
4	N(1)-H(1): 0.860(8)	N(1) S: 3.663(9)	H(1) S: 2.836(3)	N(1)-H(1) S: 161.93(6)
7	N(1)-H(1): 0.92(5)	N(1) S: 3.455(3)	H(1) S: 2.57(5)	N(1)-H(1) S: 163(4)
11	N(1b)-H(1b): 0.860(9)	N(1b) O(2a): 3.028(2)	H(1b) O(2a): .206(7)	N(1b)-H(1b) O(2a): 159.89(6)
14	N(2)-H(2): 0.96(5)	N(2) O(2): 3.102(5)	H(2) O(2): 2.36(6)	N(2)-H(2) O(2): 133(4)
16	N(1)-H(4): 0.80(3)	N(1) O(2): 2.926(3)	H(4) O(2): 2.16(3)	N(1)-H(4) O(2): 160(2)
	O(2)-H(8): 0.78(5)	O(2) S(1): 3.233(3)	H(8) S(1): 2.61(5)	O(2)-H(8) S(1): 138(4)
19	N(1)-H(1): 0.860(5)	N(1)...O(2): 2.985(7)	H(1)...O(2): 2.169(5)	N(1)-H(1)...O(2): 58.32(6)

Este resultado concuerda con la frecuencia Raman que se observa para la vibración $\nu(\text{CS})$ (banda Tioureido IV, ver tabla III.2) para estos compuestos, 748 (4), 701 (11) y 699 cm^{-1} (19), la cual correlaciona con la nucleofilicidad del átomo de azufre [220]. Sin embargo, esta correspondencia no se observa para los compuestos 14 y 16, pues sus distancias de enlace C(6)-S son similares (1.673(5) y 1.670(2) Å respectivamente) a la de los compuestos 11 y 19, y su frecuencias para la vibración $\nu(\text{CS})$ (banda Tioureido IV, ver tabla III.2) se asemejan (749 y 752 cm^{-1} respectivamente) a la del compuesto 4. Para el compuesto 7, la distancia de enlace C(7)-S tiene un valor intermedio (1.663(3)), de manera análoga a lo que se observó para su frecuencia de la banda Tioureido IV (723 cm^{-1}). Esta correlación un tanto ambigua se debe a que la frecuencia de la banda Tioureido IV no es sólo el reflejo del movimiento de estiramiento del enlace C=S, sino que contiene una contribución importante de otros movimientos de estiramiento y doblaje de enlaces C-N y N-H.

Por otra parte, de los datos obtenidos para las interacciones intermoleculares que se muestran en la tabla III.9, se observa que sólo en los compuestos 4, 7 y 16 (en ambos el grupo carbonilo participa en un puente de hidrógeno intramolecular) el átomo de azufre está involucrado en interacciones intermoleculares con los protones de una molécula vecina. En el caso de los compuestos 4 y 7 la interacción es con el protón N₁-H (distancias de no enlace NH \cdots S de 2.836(3) y 2.57(5) Å, respectivamente), mientras que en el compuesto 16 la interacción se produce con el protón del grupo -OH (distancia de no enlace O(2)-H(8) \cdots S de 2.61(5) Å) del sustituyente hidroxietil. La distancia de no enlace NH \cdots S en 4 es similar a los valores que se informan para otras aroiltiureas [226]. En correspondencia con la mayor nucleofilicidad del átomo de azufre en el compuesto 7 (distancia de enlace C(7)-S, 1.663(3); $\nu(\text{CS})$ de la banda Tioureido IV, 723 cm^{-1}), las interacciones intermoleculares con el protón

N₁-H son más fuertes. Estas interacciones son también bastante fuertes en el compuesto 16 (distancia de enlace O(2)-H(8)⋯S, 2.61(5)), debido a la mayor acidez del protón del grupo –OH, unido a un átomo de oxígeno muy electronegativo, y que está participando en dos interacciones por puente de hidrógeno distintas, una intramolecular (N(2)-(H(5) ⋯O(2)) y otra intermolecular (N(1)-(H(4)⋯O(2))). Si tales interacciones se mantienen en disolución, el carácter nucleofílico del átomo de azufre puede verse afectado. Como ya se mencionó anteriormente, durante la formación de los complejos de las 1-furoiltiureas sintetizadas con CdCl₂ (se discutirá en detalle en el capítulo IV) en medio etanólico, la interacción con el compuesto 4 parece involucrar también al grupo carbonilo [221]. En los compuestos 11, 14 y 19 este factor desfavorable del carácter nucleofílico del átomo de azufre no está presente (ver tabla III.9).

El ángulo entre el anillo furánico y los fragmentos O(2)-C(1)-N(1)-C(6) (4), O(2)-C(5)-N(1)-C(7) (7), O(2a)-C(1a)-N(1a)-C(6a) (11), O(2)-C(6)-N(1)-C(7) (14), O(3)-C(5)-N(1)-C(6) (16) y O(2)-C(1)-N(1)-C(6) (19) es de 3.41°, 9.3°, 13.50°, 0.9°, 0.92° y 2.35° respectivamente. El núcleo tioureido y el anillo furánico están prácticamente en el plano, excepto para los compuestos 7 y 11, en correspondencia con el mayor impedimento estérico de los grupos sustituyentes en estos derivados. De modo que los efectos de torsión, la repulsión electrostática y los puentes de hidrógeno intramoleculares son los que contribuyen a la desviación observada en la planaridad.

Las conformaciones individuales que se discutieron para los compuestos estudiados determinan la posibilidad de formación de interacciones intermoleculares por puentes de

hidrógeno en el estado sólido. Así vemos que los compuestos 4, 7 y 14 aparecen como dímeros. En los dos primeros compuestos, éstos se forman mediante dos puentes de hidrógeno, entre el protón N_1-H y el átomo de azufre de moléculas vecinas (ver figuras III.15 y III.16), mientras que en el compuesto 14 (figura III.18) resulta muy interesante, pues los átomos que forman los puentes de hidrógeno intermoleculares entre los protones N_3-H y los átomos de oxígeno carbonílico de moléculas vecinas, forman a su vez puentes de hidrógeno intramoleculares en cada molécula. Estos dímeros están apilados o formando capas en la celda unidad y en el estado sólido permanecen unidos a través de las fuerzas de van der Waals. Mientras, los compuestos 11 y 19 forman cadenas moleculares infinitas a través de un puente de hidrógeno entre el protón N_1-H y el átomo de oxígeno carbonílico (figuras III.17 y III.20). Por su parte, en el compuesto 16 (figura III.19) estas cadenas se forman de manera más compleja, con la participación de dos enlaces diferentes, uno entre el protón N_1-H y el oxígeno del grupo $-OH$ del sustituyente hidroxietil, y el otro entre el átomo de azufre y el protón del grupo $-OH$. La estructura en el estado sólido se forma mediante el empaquetamiento de estas cadenas a través de las interacciones de van der Waals.

Por último, y aunque la correlación entre punto de fusión y estructura para compuestos de peso molecular semejante es difícil de predecir, analizamos la correspondencia entre el orden que se observa para los puntos de fusión de los compuestos, $79 < (14) 112 (4) < 120 (19) < 125 (16) < 132 (11) < 186^\circ (7)$ (tabla III.1), y la fortaleza de las interacciones intermoleculares según los datos cristalinos (ver tabla III.9).

En los compuestos 14 y 4 la temperatura de calentamiento para fundir se emplea para vencer las interacciones de van der Waals (probablemente más débiles en estos compuestos como consecuencia de los enlaces de hidrógeno intramoleculares que disminuyen los puntos de contacto entre las moléculas) y las interacciones no enlazantes. Para 4 estas interacciones son del tipo $\text{NH}\cdots\text{S}$ ($\text{H}(1)\cdots\text{S}$: 2.836(3) Å), más débiles que las del tipo $\text{NH}\cdots\text{O}$, presentes en 14 ($\text{H}(2)\cdots\text{O}(2)$: 2.36(6) Å). Sin embargo, al parecer en este caso lo determinante es el empaquetamiento en el enrejado cristalino. La estructura dimérica del compuesto 14 (los mismo átomos participan en enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares) es mucho más rígida que la del compuesto 4, y por tanto más difícil de acomodar en el estado sólido, por lo que este compuesto funde a una temperatura bastante baja.

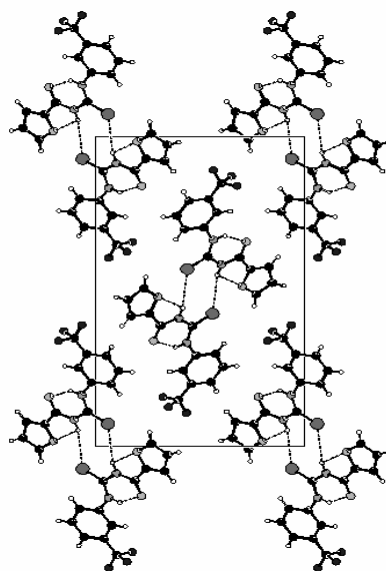


Figura III.15. Estructura cristalina del compuesto 1-furoil-3-(3-trifluorometilfenil)-tiourea (4) con elipsoides de 50 % de probabilidad: interacciones intermoleculares.

Para los compuestos 11,16 y 19 la fusión de la muestra requiere de la ruptura de las fuerzas de van der Waals y de las interacciones intermoleculares del tipo $\text{NH}\cdots\text{O}$ (más fuertes en comparación con las $\text{NH}\cdots\text{S}$ en 4, pero de magnitud similar para estos compuestos, según las distancias de no enlace $\text{NH}\cdots\text{O}$ observadas; $\text{H}(1\text{b})\cdots\text{O}(2\text{a})$: 2.206(7) Å, $\text{H}(4)\cdots\text{O}(2)$: 2.16(3) y $\text{H}(1)\cdots\text{O}(2)$: 2.169(5) Å). De acuerdo con estos datos estructurales, al parecer las interacciones de van der Waals son más fuertes en el compuesto 11 (sin interacciones intramoleculares) ya que requiere un mayor valor de temperatura para fundir. El compuesto 7 presenta el punto de fusión más elevado de los seis derivados. Como vimos, las interacciones intermoleculares del tipo $\text{NH}\cdots\text{S}$ presentes en este compuesto son más fuertes que las que se presentan en 4. Sin embargo, nuevamente parece ser que el factor determinante es el favorable empaquetamiento en el cristal, pues aunque el grupo $-\alpha$ -naftil es voluminoso, es plano y permite un mejor acomodo en forma de capas.

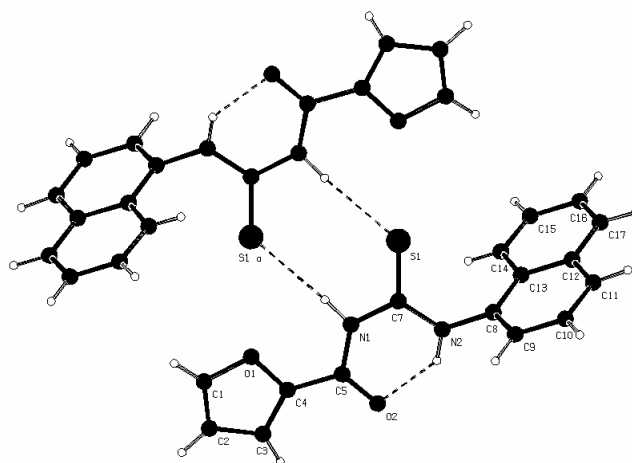


Figura III.16. Estructura cristalina para el compuesto 1-furoil-3-(α -naftil)-tiourea (7) con elipsoides de 50 % de probabilidad: interacciones intermoleculares.

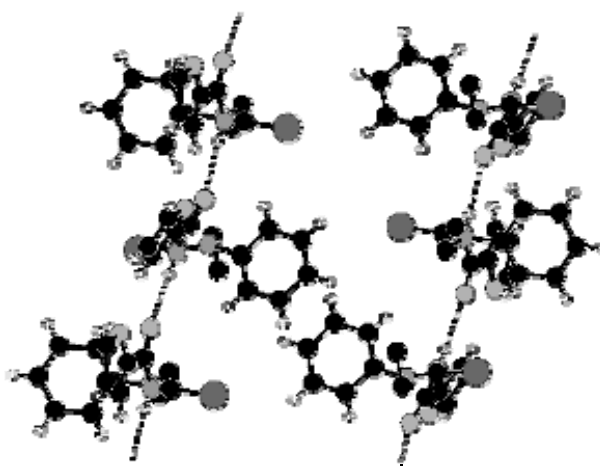


Figura III.17. Estructura cristalina para el compuestola 1-furoil-3-etil-3-feniltiourea (11) con elipsoides de 50 % de probabilidad: interacciones intermoleculares.

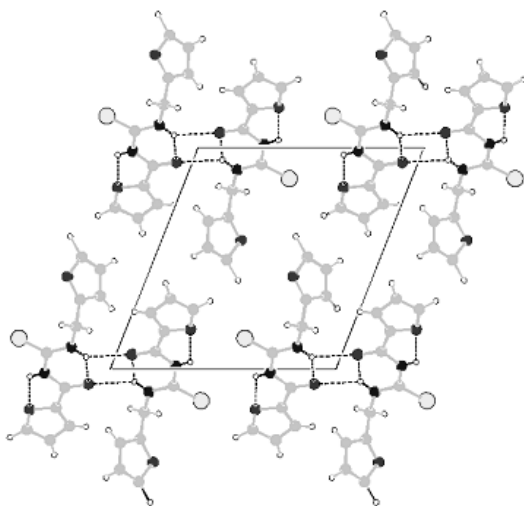


Figura III.18. Estructura cristalina para el compuesto 1-furoil-3-furfuriltiourea (14) con elipsoides de 50 % de probabilidad: interacciones intermoleculares.

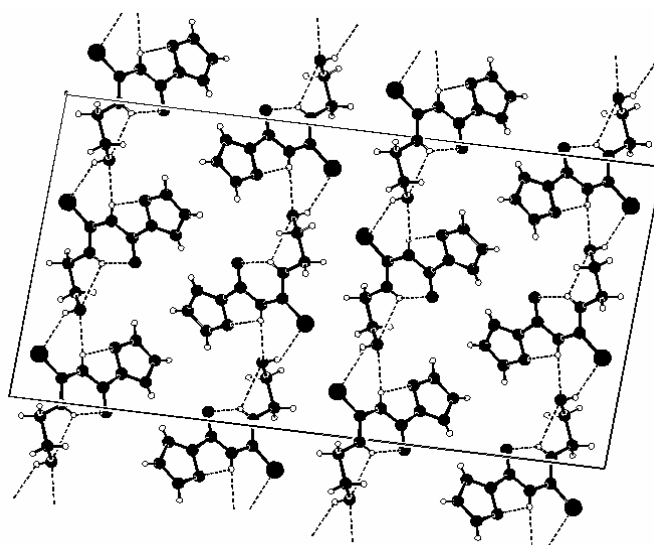


Figura III.19. Estructura cristalina para el compuesto 1-furoil-3-(2-hidroxietil)-tiourea (16) con elipsoides de 50 % de probabilidad: interacciones intermoleculares.

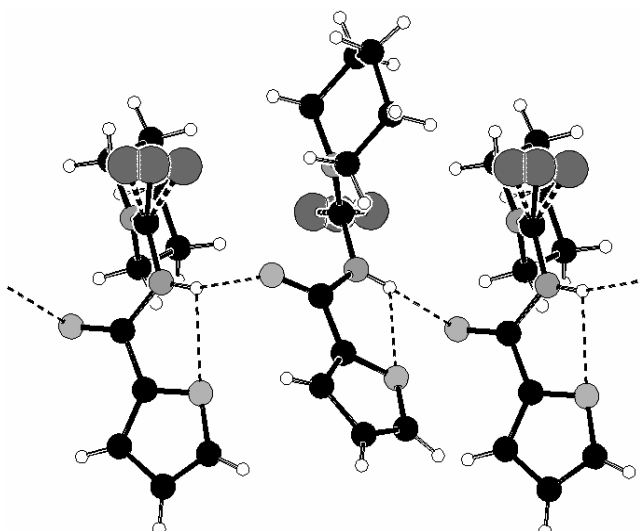


Figura III.20. Estructura cristalina del compuesto 1-furoil-3-piperidiniltiourea (19) con elipsoides de 50 % de probabilidad: interacciones intermoleculares.

CONCLUSIONES

Se sintetizaron diecinueve 1-furoiltioureas (trece 3-monosustituidas y seis 3,3-disustituidas) para ser utilizadas como ionóforos de metales en el desarrollo de nuevos electrodos selectivos de iones. De ellas, diez compuestos no aparecen descritos en la literatura. Para todas se aportan los datos de punto de fusión, R_f (benceno/cloroformo) y (cloroformo saturado en agua), IR (Nujol), Raman, RMN- ^1H y RMN- ^{13}C en dimetilsulfóxido.

La comparación entre los espectros IR y Raman proporciona un procedimiento adecuado para asignar el estiramiento $\nu(\text{C}=\text{S})$ en el complejo espectro vibracional de estos derivados de tiourea.

El estiramiento $\nu(\text{C}=\text{O})$ constituye un buen indicador del tipo de conformación que adoptan estos compuestos, en dependencia de las interacciones intramoleculares por puente de hidrógeno en las cuales participa el grupo $\text{C}=\text{O}$.

De acuerdo con los datos de IR y Raman, las 1-furoiltioureas 3-monosustituidas, con la excepción de la 1-furoil-3-(2-piridil)-tiourea (5), adoptan una conformación "S" de los sitios dadores $\text{C}=\text{O}$ y $\text{C}=\text{S}$, que explica su buen comportamiento como ionóforos de metales pesados en electrodos selectivos de iones. En esta conformación el grupo $\text{C}=\text{O}$ no está disponible para participar en la coordinación con el metal.

En las 1-furoiltiureas 3,3-disustituidas, sin protón N₃-H para formar puente de hidrógeno intramolecular con el grupo carbonilo, los sitios dadores (C=O y C=S) adoptan una conformación en “S” torcida, apuntando en direcciones opuestas. No obstante, la mayor flexibilidad de estas moléculas permite adoptar la conformación “U”, con la posible formación de quelatos de elevada estabilidad que se traduce en un tiempo de vida corto de los electrodos en los cuales se emplean como ionóforos.

Según los datos de IR y Raman, la banda Tioureido IV en las 1-furoiltiureas 3-monosustituidas aparece a frecuencias mayores comparadas con las de sus análogas 3,3-disustituidas, lo que indica un mayor carácter nucleofílico del átomo de azufre tiocarbonílico en éstos últimos derivados.

Según los datos de RMN en disolución se observan efectos del sustituyente irregulares pero fuertes en los compuestos 3,3-disustituidos, en especial sobre el desplazamiento químico del grupo C=S.

Los espectros de RMN-¹H de los compuestos 1-furoil-3-(p-cianofenil)-tiourea (3) y 1-furoil-3-(m-trifluorometilfenil)-tiourea (4) y de RMN-¹³C del compuesto 1-furoil-3-(2-piridil)-tiourea (5) en disolución, presentan un comportamiento inusual respecto al resto de los compuestos 3-monosustituidos. La 1-furoil-3-(2-piridil)-tiourea presenta dos conformaciones a 21 °C que colapsan a 80°C, en una estructura que es común para el resto de la serie. Al parecer los grupos electroaceptores fuertes como -CF₃ y -CN favorecen una estructura distinta, sin puente de hidrógeno intramolecular.

Se resolvieron y refinaron las estructuras cristalinas de los siguientes compuestos: 1-furoil-3-(3-trifluorometilfenil)-tiourea (4), 1-furoil-3-(α -naftil)-tiourea (7), 1-furoil-3-etil-3-feniltiourea (11), 1-furoil-3-furfuriltiourea (14), 1-furoil-3-(2-hidroxietil)-tiourea (16) y 1-furoil-3-piperidiniltiourea (19).

Según los datos cristalinos, los compuestos : 1-furoil-3-(3-trifluorometilfenil)-tiourea, 1-furoil-3-(α -naftil)-tiourea, 1-furoil-3-etil-3-feniltiourea, 1-furoil-3-furfuriltiourea, 1-furoil-3-(2-hidroxietil)-tiourea y 1-furoil-3-piperidiniltiourea presentan una conformación "S" de los grupos C=O y C=S (en el plano o torcida), la cual excluye la formación de quelatos que puede favorecer el envenenamiento de los electrodos durante su aplicación como ionóforos en electrodos selectivos de iones. En los compuestos 1-furoil-3-(3-trifluorometilfenil)-tiourea, 1-furoil-3-(α -naftil)-tiourea, 1-furoil-3-furfuriltiourea, 1-furoil-3-(2-hidroxietil)-tiourea y 1-furoil-3-piperidiniltiourea esta conformación está favorecida por puentes de hidrógeno intramoleculares.

La distancia del enlace C=S estimada mediante los datos de las estructuras cristalinas resueltas no correlaciona en todos los casos con el carácter nucleofílico observado para el átomo de azufre en estos ligandos según la frecuencia Raman de la vibración $\nu(\text{CS})$ (banda tioureido IV).

En los seis compuestos a los que se le determinó la estructura cristalina existen interacciones intermoleculares en el estado sólido, las cuales correlacionan de manera bastante adecuada con los puntos de fusión medidos experimentalmente.

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ESTRUCTURA DE COMPLEJOS DE CdCl_2 y HgCl_2 CON 1-FUROILTIOUREAS 3-MONOSUSTITUIDAS Y 3,3-DISUSTITUIDAS

Algunos de los derivados de tiourea estudiados (1-furoiltioureas 3-monosustituidas y 3,3-disustituidas) se usaron con éxito como ionóforos en electrodos selectivos de iones para Cd(II) , Hg(II) y Pb(II) [124-129]. Esta aplicación requiere de una modulación fina de la capacidad coordinante del ionóforo. Se ha informado que un ligando puede ser eficientemente utilizado en un sensor para el reconocimiento de iones cuando la estabilidad del complejo formado con ese ion es de débil a moderada [14]. Si es muy alta, el comportamiento del sensor no es reversible y queda envenenado. Si es muy baja, el sensor no es suficientemente sensible al ion y no lo reconoce. Es por ello que se realizó la reacción de interacción de estos ligandos con los cloruros de cadmio y mercurio, para observar lo que sucedía y en caso de obtener los complejos, tener los primeros indicios de su estabilidad.

Los ligandos que se sintetizaron son moléculas neutras con sitios ácidos y básicos en su estructura. La interacción de estos sitios reactivos dentro de una molécula determina su conformación (figura I.15, Capítulo I). Cuando tal interacción tiene lugar entre moléculas vecinas sirve para mantener al ligando en el estado condensado. Por ejemplo, en el estado sólido. O para formar complejos entre otras moléculas análogas y sales.

En los compuestos de la Serie 1 (1-furoiltioureas 3-monosustituidas) el protón unido al N_3 está involucrado en un puente de hidrógeno intramolecular con el grupo carbonilo (figura I.15, Capítulo I). Esto ha sido confirmado por datos de RMN- ^1H [175], Raman e IR [220] y a partir de la estructura cristalina del compuesto 15 [127]. Tal interacción estabiliza una conformación "S" entre los grupos carbonilo y tiocarbonilo, relacionada con un valor máximo de la distancia O-S, dos sitios dadores ricos en densidad electrónica. Estos conformeros pueden ser apropiados para formar complejos a través del átomo de azufre porque éste permanece prácticamente libre de impedimentos estéricos de los grupos sustituyentes, y además, queda excluida la posibilidad de formar quelatos en el proceso de coordinación. La excepción dentro de esta serie corresponde probablemente al compuesto 5, debido a la participación del nitrógeno piridínico en una interacción por puente de hidrógeno con el protón $\text{N}_1\text{-H}$, que fuerza a los grupos C=O y C=S a adoptar una conformación "U". Apoyan este hecho el espectro de RMN- ^1H en disolución de $\text{DMSO-}d_6$ [175] y los espectros Raman e IR en estado sólido [220]. Otra excepción similar pudiera presentarse en el compuesto 2 debido al puente de hidrógeno bifurcado que forma el protón $\text{N}_3\text{-H}$ con los grupos $-\text{NO}_2$ y $-\text{CO}$ [223].

En el caso de los ligandos de la Serie 2 (1-furoiltioureas 3,3-disustituidas) no existe un protón disponible unido al N_3 que pueda participar en una interacción intramolecular por puente de hidrógeno, por lo cual presentan usualmente una conformación "S" torcida o incluso puede favorecerse una conformación de tipo "U", confirmada a partir de la estructura cristalina del compuesto 12 [127].

En la formación de complejos entre ligandos neutros y sales es común ignorar el rol del anión debido a que usualmente la interacción ligando-anión es débil [227], excepto para aniones altamente polarizantes [228]. Mientras el ion metálico interactúa con los centros nucleofílicos de la molécula del ligando, la interacción del anión tiene lugar con la región de más carga positiva del ligando [227]. Para un anión cloruro tal interacción puede involucrar la formación de puentes de hidrógeno, en este caso con los protones ácidos N_1-H del ligando. Tales puentes de hidrógenos que involucran a los aniones cloruro se observan, a partir de la estructura cristalina, en algunos complejos entre derivados de tiourea y cloruro de cadmio [156]. Para los sistemas ligando-sal en estudio, la reactividad del ligando puede estar determinada por sus centros nucleofílicos con un menor efecto del anión de la sal. Este anión, sin embargo, contribuye a la estabilidad del complejo como un todo mediante la formación de una red de puentes de hidrógeno que conecta moléculas de ligando vecinas. Luego de estas consideraciones, los complejos en estudio se consideran como el resultado de una interacción entre el ligando y la sal como un todo, y no sólo a través del ion metálico involucrado.

SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS DE LAS 1-FUROILTIOUREAS CON $CdCl_2$ Y $HgCl_2$ EN ETANOL

La preparación de los complejos se llevó a cabo según el procedimiento descrito en el Capítulo II. Se obtuvieron por esta vía doce complejos de $CdCl_2$, nueve con 1-furoiltioureas 3-monosustituidas (C1, C2, C4, C5, C6, C13, C14, C15 y C16) y tres con 1-furoiltioureas 3,3-disustituidas (C10, C18 y C19). Se obtuvieron, además, catorce complejos de $HgCl_2$. Ocho con los ligandos de la Serie 1 (H1, H2, H4, H5, H6, H13, H14, y H15) y seis con los ligandos

de la Serie 2 (H9, H10, H11, H12, H18, y H19). Ninguno de estos complejos con ambos cloruros metálicos se ha descrito antes en la literatura. Los rendimientos químicos y los datos físicos (puntos de fusión, color y relación metal:azufre (M:S) que dan los datos de análisis elemental y de la espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS)) se recogen en la tabla IV.1.

Tabla IV.1. Complejos de CdCl_2 y HgCl_2 con los ligandos de las Series 1 y 2: rendimiento químico y datos físicos [221].

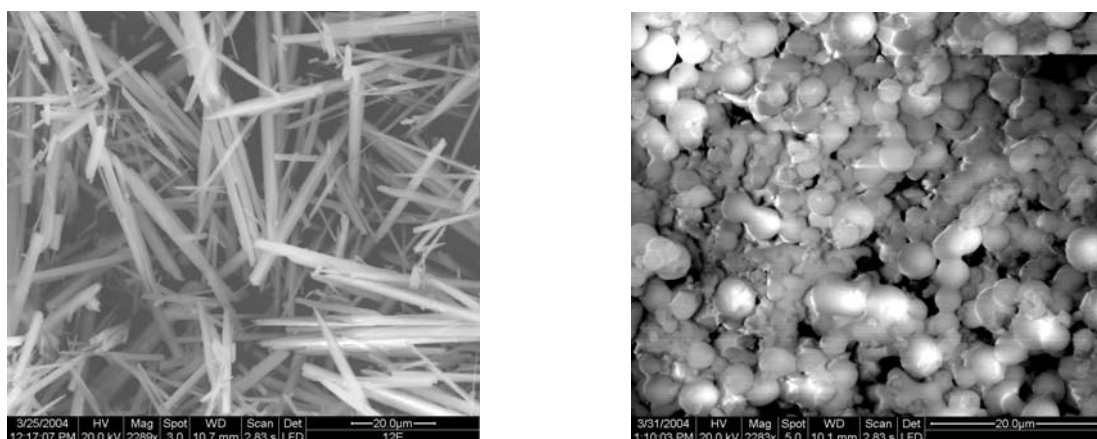
No.	Rdto. (%)	Punto de fusión (°C)		Color	Relación atómica (M:S)
		Ligando	Complejo		
C1	81	114-115	Descomp. a 221	Blanco	3:2
H1	80		124-125	Blanco	1:1
C2	95	162-163	Descomp. a 235	Amarillo	1:1
H2	70		121-122	Amarillo	1:2
C4	44	112-113	Descomp. a 215	Blanco	3:2
H4	72		114-115	Blanco	1:1
C5	86	150-151	Descomp. a 205	Blanco	3:2
H5	89		Descomp. a 280	Blanco	1:1
C6	77	114-115	Descomp. a 210	Blanco	3:2
H6	88		149-150	Blanco	1:1
H9	42	140-141	98-99	Amarillo	1:1
C10	55	101-102	Descomp. a 166	Blanco	2:1
H10	32		83-84	Amarillo claro	1:1
H11	56	132-133	139-140	Crema	1:1
H12	60	127-128	142-143	Crema	1:1
C13	71	129-130	Descomp. a 180	Blanco	1:1
H13	79		138-139	Blanco	1:1
C14	69	79-80	Descomp. a 183	Crema	1:1
H14	75		110-111	Crema	1:1
C15	47	70-71	Descomp. a 198	Blanco	2:1
H15	81		145-146	Blanco	1:1
C16	91	125-126	Descomp. a 222	Blanco	1:1
C18	39	78-79	Descomp. a 155	Blanco	2:1
H18	40		Funde a T.A.	Ocre	1:1
C19	48	120-121	Descomp. a 163	Blanco	2:1
H19	45		71-72	Amarillo claro	1:1

CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LOS COMPLEJOS FORMADOS

[221]

Cuando se mezclan las disoluciones etanólicas de los ligandos y de las sales CdCl_2 y HgCl_2 se observa un lento avance de la complejación con la aparición de un sólido. Para algunas mezclas ligando-sal de cadmio no se observó formación de precipitado. Para estas mezclas, la interacción sal-ligando puede ser muy débil como para estabilizar al complejo en el estado sólido, aunque no se descarta que sean los factores estéricos los que determinen que para algunos ligandos no se haya podido aislar el complejo. Una vez que se separan y se evapora el exceso de etanol, los precipitados resultantes muestran morfologías que son características del ligando involucrado, según muestran las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM). Para los ligandos de la Serie 1 el complejo sólido aparece usualmente en forma de pequeñas agujas, mientras que con los ligandos de la Serie 2 aparece como partículas globulares (figura IV.1). Esto se observa tanto para los complejos con CdCl_2 como los de HgCl_2 . Los complejos de mercurio son insolubles en los disolventes orgánicos comunes, mientras que los de cadmio son solubles en dimetilformamida y dimetilsulfóxido. La recrystalización de los precipitados que se forman con vistas a obtener monocristales de buena calidad para la determinación estructural por difracción de rayos X se encuentra en estos momentos en progreso. Se estableció preliminarmente, a partir de los datos gravimétricos, la estequiometría ligando: sal (ver Capítulo II).

En la tabla IV.1 se presentan los valores que se obtienen para la relación metal:ligando, estimada tanto a partir de los datos de análisis elemental y de la cantidad de metal determinada mediante ICP, como de la evaluación cuantitativa de los espectros EDS.



a)

b)

Figura IV.1. Imágenes SEM de los complejos **C2** (a) y **H9** (b). Los complejos con los ligandos de la Serie 1 muestran una morfología acicular mientras que con los de la Serie 2 aparecen como partículas globulares.

Todos los complejos de HgCl_2 muestran una relación metal:ligando de 1:1. La excepción es el complejo **H2** (1:2). Estos valores son similares a los que informan otros trabajos de la literatura para complejos de sales metálicas con derivados de tiourea [197]. Para los complejos de CdCl_2 se obtienen un mayor número de relaciones M:S. Esto se debe, probablemente, a la naturaleza del ligando (3-monosustituido o 3,3-disustituido, sustituyentes en N_3). Así, los complejos de CdCl_2 con los ligandos de la Serie 2 presentan la relación metal:ligando 2:1. Sin embargo, aquellos con ligandos de la Serie 1 presentan la relación 3:2 cuando el sustituyente en N_3 es aromático (excepto **C2**, 1:1) y 1:1 cuando es alifático. La excepción en este último comportamiento es el compuesto **C15** con una relación

metal:ligando de 2:1. Las relaciones 2:1 (cuatro complejos) y 3:2 (cuatro complejos) son bastante atípicas, pero llama la atención que estén presentes en ocho de los 12 complejos obtenidos. Hay informes de estructuras polinucleares y de *cúmulos* para complejos de sales de cadmio con derivados de tiourea [156]. Al parecer, estos complejos muestran cierta tendencia a formar estructuras polimórficas. Para una comprensión precisa de estas relaciones metal:ligando se requiere de la determinación de la estructura cristalina de los complejos formados.

La tabla IV.1 muestra también los rendimientos químicos (en porcentajes) estimados a partir de la síntesis, y los puntos de fusión (en °C) de los ligandos y sus complejos. Se observa que aquellos complejos que se obtienen con rendimientos elevados poseen usualmente las mayores temperaturas de fusión o descomposición, excepto para **C4**. Es de destacar que el espectro de RMN-¹H en DMSO-*d*₆ [175] del ligando libre (compuesto **4**) sugiere la ausencia del típico puente de hidrógeno intramolecular presente en los derivados de la Serie 1. Estos dos parámetros pueden tomarse como indicadores de la estabilidad del complejo en el estado sólido. A partir de estos criterios cualitativos, los complejos de mayor estabilidad son aquellos que se forman con los ligandos de la Serie 1. Estos complejos son más estables al calentamiento, que los correspondientes ligandos, lo que puede atribuirse al enlace de coordinación con el metal, y también a la formación de una red de enlaces de hidrógeno con los aniones de la sal. Los complejos de la Serie 2 muestran un comportamiento más irregular y en general se aprecia una temperatura de fusión o de descomposición más baja para los complejos de esta serie, que guarda correspondencia con los puntos de fusión menores de estos derivados 3,3-disustituídos. **H18**, **H9** y **H10** funden a temperaturas menores que las estimadas para los ligandos. Estos tres complejos se obtienen

con los rendimientos más bajos, 40, 42 y 32 %, respectivamente. Como ya mencionamos, para algunas de las mezclas ligando- CdCl_2 dentro de esta serie no se obtuvo precipitado, lo que sugiere una baja estabilidad de los complejos correspondientes. Tal comportamiento puede atribuirse a la estructura adoptada por el complejo (polimérica o monomérica) y a otras características estructurales como el impedimento estérico y la naturaleza (alifática o aromática) de los sustituyentes en N_3 .

Con el calentamiento, los ligandos funden y conservan su composición. Su descomposición ocurre a mayores temperaturas en un solo paso (figura IV.2). El punto de fusión corresponde a la temperatura de ruptura de las interacciones intermoleculares que mantienen unidas y ordenadas en el estado sólido a las moléculas del ligando. Con la formación del complejo, el enlace de coordinación con el metal, y probablemente también los enlaces de hidrógeno de las moléculas de ligando vecinas con los aniones de la sal, constituyen la principal fuerza directriz de la estabilidad en el estado sólido. A medida que calentamos, se facilita la ruptura de esos enlaces de hidrógeno, aunque las moléculas pueden permanecer unidas al metal a través del enlace de coordinación, impidiendo, en algunos casos, la fusión de la muestra. Esto puede explicar por qué los complejos que se forman con CdCl_2 descomponen sin fundir, lo cual sugiere que el complejo cristaliza con una estructura polimérica en la cual las moléculas de ligando vecinas permanecen unidas tanto por el anión de la sal como por el catión. Sin embargo, para los complejos con HgCl_2 se observan características diferentes. En general, estos complejos muestran un punto de fusión definido, tras el cual se descomponen térmicamente. Este hecho, unido al de sus puntos de fusión relativamente bajos (por debajo de 150 °C), sugiere que los complejos que envuelven al HgCl_2 adoptan una estructura monomérica en la cual la sal también sirve para mantener unidas las moléculas del ligando, pero mediante la formación de pequeños racimos, los

cuales permanecen agregados en el estado sólido a través de interacciones débiles. Con el calentamiento, estas interacciones se rompen y el complejo funde.

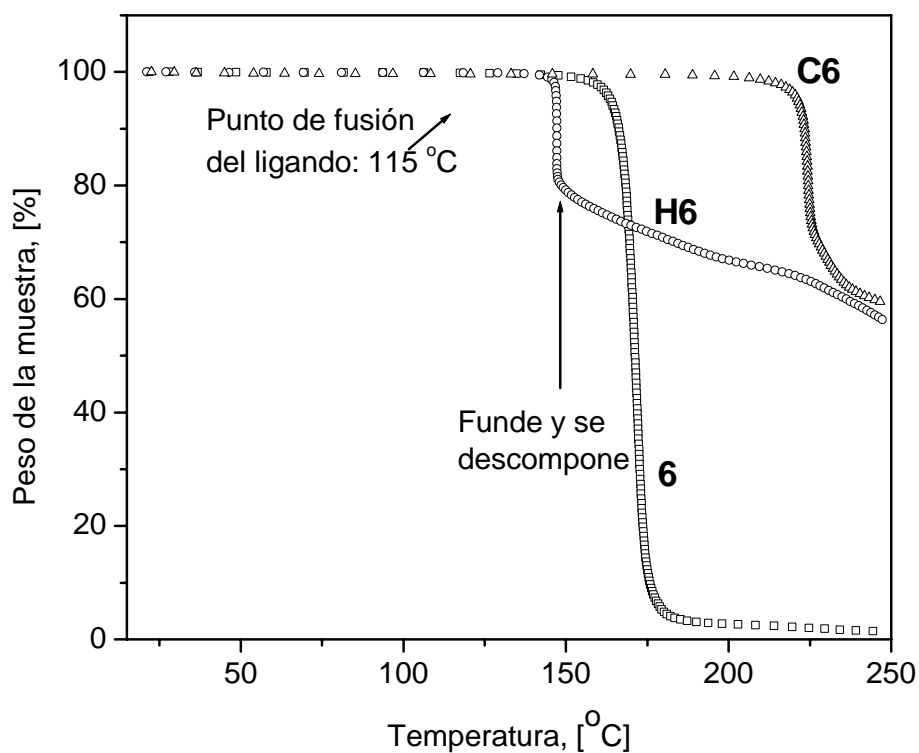


Figura IV.2. Curvas TG de la 1-furoil-3- σ -toliltiourea (**6**) y sus complejos con CdCl_2 (**C6**) y HgCl_2 (**H6**) en el rango de temperatura 0-250 °C. Los complejos de los derivados de la tiourea estudiados con CdCl_2 descomponen sin fundir.

Las curvas TG proporcionan información adicional y valiosa sobre el comportamiento del complejo con el calentamiento. Para los ligandos libres, la muestra funde sin pérdida asociada de masa hasta la descomposición, y a una temperatura mayor, prácticamente se evapora a través de un proceso isotérmico (figura IV.2). Con el CdCl_2 la formación del complejo conduce a cierta estabilización del ligando en relación con su estado libre. En comparación con el ligando libre, el complejo descompone a una temperatura mayor, lo que sugiere la existencia de una estructura polimérica mediada por la sal, que ya mencionamos previamente. Sin embargo, con HgCl_2 tanto el complejo como el ligando descomponen a una temperatura similar, hecho que revela una marcada diferencia estructural entre estas dos familias de complejos. Una vez comienza el proceso de descomposición, los complejos de CdCl_2 y HgCl_2 muestran características similares (figura IV.2), con una pérdida de masa que transcurre a través de un proceso cuasi-isotérmico, en analogía con el comportamiento del ligando libre. En el primer paso de la descomposición la fracción más volátil de los grupos sustituyentes se pierde, y se forma un sólido de color amarillo pálido. Los siguientes pasos en el proceso de descomposición que se producen con el calentamiento son similares a aquellos ya informados para otros complejos de derivados de tiourea con sales [156]. Este procedimiento se utiliza para obtener pequeñas (nanométricas) partículas de CdS y materiales semiconductores relacionados.

ESTUDIOS ESPECTROSCÓPICOS POR IR Y RAMAN [221]

Vibraciones utilizadas como indicadores de la formación del complejo

Los espectros IR y Raman de la tiourea y sus derivados son usualmente el resultado de un acoplamiento pronunciado de varios movimientos elementales dentro de la molécula.

Con la formación del complejo las vibraciones que más se afectan deben ser aquellas que involucran movimientos de los enlaces N-C y C=S, y probablemente también, el estiramiento del grupo carbonilo $\nu(\text{CO})$, que ha probado ser una vibración muy sensible a la conformación del ligando [220]. Para los enlaces N-C y C=S, los fundamentales que se observan involucran seis de esos diferentes movimientos: $\nu(\text{C}=\text{S})$: estiramiento CS; $\nu_s(\text{NC})$: estiramiento simétrico N_2C ; $\nu_a(\text{NC})$: estiramiento antisimétrico N_2C ; $\delta(\text{NCN})$: doblaje NCN; $\delta(\text{CS})$: doblaje CS; $\pi(\text{CS})$: doblaje fuera del plano. En los compuestos que contienen el grupo tioamido (HNCS) estos fundamentales se conocen como bandas Tioamida: I, II, III y IV [150-152]. Estas bandas tienen una gran contribución de movimientos $\nu(\text{C}-\text{N})$ (I), $\nu(\text{C}-\text{N}) + \nu(\text{C}=\text{S})$ (II), $\nu(\text{C}-\text{N}) + \nu(\text{C}=\text{S})$ (III) y $\nu(\text{C}=\text{S})$ (IV), y se describen usualmente alrededor de 1470, 1250, 1080 y 750 cm^{-1} , respectivamente [152]. La asignación de los modos de doblaje es usualmente menos conclusiva y algunas veces se ignora. Para la tiourea, por ejemplo, el doblaje $\delta(\text{NCN})$ se estima [147] y se asigna [148] a diferentes valores de frecuencia dentro del intervalo 610-400 cm^{-1} . Para el doblaje $\delta(\text{C}=\text{S})$ los valores que se estiman y se asignan están cercanos a los 400 cm^{-1} [148], mientras que $\pi(\text{CS})$ se describe como una banda de intensidad media en la región 636-570 cm^{-1} [147,156].

La formación del complejo es el resultado de la interacción del ligando con la sal metálica como un todo, que produce un cambio global en la estructura electrónica de ambos, particularmente en el ligando. Esto se observa en los espectros IR y Raman como desplazamientos de las bandas y variaciones en la intensidad relativa de un gran número de ellas (figuras IV.3-5). Con la coordinación del metal con el átomo de azufre de un derivado de tiourea se observa una transferencia de carga del ligando al metal que reduce el carácter de doble enlace del C=S. Esta transferencia de carga se relaciona usualmente al

desplazamiento que se observa en la banda IV con la formación del complejo [150,151,154,155,157]. El enlace de coordinación en el átomo de azufre induce un reordenamiento de la densidad electrónica con el ligando, el cual afecta principalmente el núcleo tioureido $\text{N}_2\text{-C-S}$. En adición al desplazamiento de la banda IV, el enlace N-C gana en densidad electrónica, aumentando su carácter de doble enlace que produce un cambio en la frecuencia de aquellos fundamentales que involucran su movimiento de estiramiento (bandas Tioureido I, II y III) (figura IV.3).

La aparición de la vibración correspondiente al estiramiento $\nu(\text{M-S})$ constituye, probablemente, el mejor indicador en la coordinación del metal por el átomo de azufre del grupo tiocarbonilo en los sistemas ligando-sal en estudio. Esta vibración se encuentra entre los 300 y 200 cm^{-1} para los complejos entre sales metálicas con tiourea y sus derivados [155,194]. Su frecuencia de absorción puede usarse para evaluar la fortaleza del enlace metal-ligando.

En principio, las vibraciones $\nu(\text{N-H})$ y $\delta(\text{N-H})$ pueden ser útiles como indicadores del proceso de complejamiento, a pesar de que su frecuencia de absorción es el resultado de una combinación de dos efectos contrarios: a) un incremento en la electronegatividad del átomo de nitrógeno cuando se produce el enlace de coordinación entre el grupo tiocarbonilo y el catión de la sal; b) la participación de los protones $\text{N}_1\text{-H}$ ácidos en puentes de hidrógeno con el anión de la sal. Esto puede explicar la complejidad que se describe para los espectros vibracionales de la tiourea y sus complejos con sales en la región espectral en la cual caen

las vibraciones $\nu(\text{N-H})$, y también la dependencia espectral que se observa con el anión de la sal que se utiliza [158].

En los espectros Raman e IR de los derivados de tiourea y sus complejos se observa un pronunciado solapamiento de bandas, debido principalmente a las vibraciones de los grupos sustituyentes. A pesar de la complejidad del espectro, aquellas bandas de mayor sensibilidad a la formación del complejo pueden asignarse mediante la comparación de los espectros Raman e IR del ligando y del complejo. En los espectros Raman, las vibraciones que envuelven movimientos de átomos pesados (con una estructura electrónica fácilmente polarizable; átomos de metales y azufre, por ejemplo) producen picos de dispersión Raman de una intensidad relativamente alta, mientras que las vibraciones provenientes de átomos ligeros se asocian a señales Raman poco intensas. Lo inverso es válido por los espectros IR, donde la intensidad de la banda está determinada por el momento dipolar de los enlaces vibracionales. En este sentido las espectroscopías Raman e IR constituyen técnicas complementarias.

Mediante la comparación de los espectros Raman e IR se evaluó, en el capítulo anterior, el patrón vibracional de las dos series de 1-furoiltiureas en estudio, y se asignaron las bandas principales asociadas a los movimientos dentro del núcleo tioureido ($\text{N}_2\text{C}=\text{S}$) [220]. Tal procedimiento se usa ahora en el estudio de sus complejos con CdCl_2 y HgCl_2 . En particular, los espectros IR se usan para evaluar la variación en aquellas vibraciones que involucran movimientos de átomos ligeros, mientras que la región de baja frecuencia, por

debajo de los 800 cm^{-1} , se estudia a partir de los espectros Raman. En esta región caen aquellas vibraciones que contienen los movimientos que involucran átomos pesados.

Espectros IR [221]

La figura IV.3 muestra los espectros IR típicos del ligando libre y de sus complejos con CdCl_2 y HgCl_2 . Los espectros IR que se obtienen son ricos en bandas de absorción provenientes de las vibraciones de los grupos sustituyentes. En la tabla IV.2 se informan las frecuencias de absorción de aquellas bandas IR que sirven como indicadores de la formación del complejo. Los valores de frecuencia para las bandas I, II y III corresponden a la asignación previa de estos fundamentales que se hizo para los ligandos libres [220]. No existen variaciones significativas en las frecuencias IR de estas bandas asociadas a la relación metal-ligando observada y a la naturaleza de la sustitución en el N_3 del núcleo tioureido.

La región de las vibraciones de los estiramientos N-H aparece con un solapamiento pronunciado debido a las interacciones intermoleculares por puente de hidrógeno y a la interferencia con los movimientos de estiramiento C-H del soporte de las muestras (Nujol) y los doblajes $\delta(\text{N-H})$. Por esa razón, asignamos los estiramientos $\nu(\text{N-H})$ sobre la base de ambos espectros, IR y Raman (figuras IV.4-5, intercaladas).

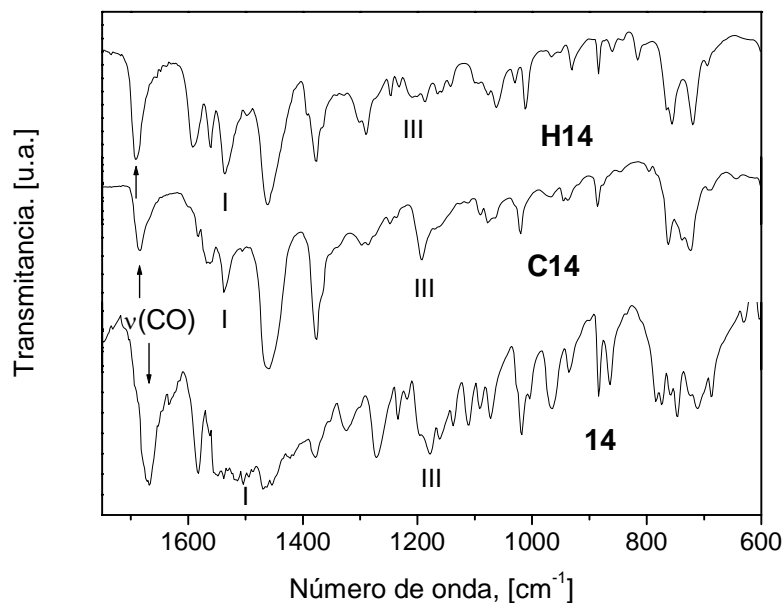


Figura IV.3. Espectros FT-IR de la 1-furoil-3-fururiltiurea (**14**) y sus complejos con CdCl_2 y HgCl_2 en la región $1750\text{-}600\text{ cm}^{-1}$.

En los espectros Raman, aunque las vibraciones de los estiramientos N-H aparecen como picos débiles, la región está prácticamente libre de interferencias. Con la formación del complejo el patrón de absorción por encima de los 3200 cm^{-1} , que se asigna a asociaciones débiles de los protones N-H, muestra una tendencia hacia valores de frecuencia mayores, lo cual se interpreta como un debilitamiento de sus interacciones por puente de hidrógeno a medida que se forma el complejo.

Tabla IV.2. Ligandos de las Series 1 y 2 y sus complejos con CdCl₂ y HgCl₂: frecuencias de las bandas IR en la región 3400-1100 cm⁻¹.

Muestra	V _{NH}	V _{C=O}	Bandas Tioureido		
			I	II	III
1	3355(d), 3293(d)	3142(d), 3122(d)	1669(f)	1525(f)	1354(d) 1166(f)
C1	3348(d), 3302(d)	3148(d), 3124(d)	1681(f)	1536(f)	1352(d) 1176(m)
H1	3350(d), 3301(d)	3147(d), 3119(d)	1692(f)	1538(f)	1339(d) 1169(m)
2	3399(d), 3255(d)	3147(d), 3129(d)	1681(f)	1507(f)	1352(d) 1165(m)
C2	3405(d), 3255(d)	3150(d), 3125(d)	1701(f)	1522(f)	1351(d) 1179(m)
H2	3391(d), 3259(d)	3136(d)	1694(f)	1531(f)	1346(d) 1181(m)
4	3321(d), 3274(d)	3151(d), 3129(w)	1667(f)	1531(f)	1336(d) 1179(f)
C4	3322(d), 3275(d)	3159(d), 3129(w)	1649(f)	1535(f)	1333(d) 1200(f)
H4	3323(d), 3277(d)	3163(d), 3139(w)	1692(f)	1536(f)	1333(d) 1190(f)
5	3249(d)	3138(d), 3119(w)	1701(f)	1527(f)	1319(d) 1208(f)
C5	3254(d)	3128(d)	1709(f)	1527(f)	1322(d) 1213(m)
H5	3256(d)	3128(d), 3113(d)	1725(f)	1532(f)	1325(d) 1223(m)
6	3289(d)	3142(d), 3126(d)	1672(f)	1522(f)	* 1165(f)
C6	3349(d), 3289(d)	3147(d), 3128(d)	1688(f)	1536(f)	* 1171(m)
H6	3294(d)	3138(d), 3122(d)	1688(f)	1536(f)	* 1171(m)
9	3300(d)	3129(d), 3115(d)	1697(f)	1502(f)	* *
H9	3308(d)	3146(d), 3119(d)	1709(f)	1504(f)	* *
10	3371(d)	3151(d), 3111(d)	1674(f)	1507(f)	* 1187(f)
C10	*	3149(d), 3114(d)	1693(m)	1522(f)	* 1187(f)
H10	3374(d)	3145(d), 3115(d)	1703(f)	1536(f)	* 1219(m)

Intensidad: f, fuerte; m, media; d, débil. * No se asigna.

Un desplazamiento positivo de estas absorciones se considera usualmente como un indicio significativo de que el ligando no está enlazado por el átomo de nitrógeno [152]. El desplazamiento en la frecuencia que se observa va acompañado además de una disminución en las intensidades de la banda (figuras IV.4-5, intercaladas), que se deben probablemente a la interacción de los N-H asociados débilmente con el anión de la sal. La región de absorción $3159\text{-}3102\text{ cm}^{-1}$ que se asigna a los movimientos de estiramiento $\nu(\text{N-H})$ de los protones N-H con fuerte asociación no muestra una variación regular, debido a los efectos competitivos antes mencionados de una mayor electronegatividad del N_1 y un debilitamiento de sus interacciones por puente de hidrógeno con la formación del complejo. Para los ligandos de la Serie 1, por ejemplo, el puente de hidrógeno intramolecular $\text{N}_3\text{-H}\cdots\text{O}=\text{C}^-$ se debilita ligeramente pero permanece la conformación de tipo "S" para el complejo formado.

La frecuencia de absorción que se observa para la vibración del grupo carbonilo, $\nu(\text{CO})$ (tabla IV.2) descarta la posibilidad de coordinación del metal con el grupo $\text{C}=\text{O}$. La participación del grupo carbonilo en el proceso de coordinación supone un decrecimiento pronunciado de la frecuencia de absorción $\nu(\text{CO})$, la cual no se observa excepto para el compuesto **C4**. Parece que la interacción entre el ligando y el CdCl_2 en este complejo es diferente respecto al resto de los ligandos de la Serie 1.

Para el resto de los ligandos de ambas series, con la formación del complejo la vibración $\nu(\text{CO})$ incrementa su frecuencia de absorción, lo cual se atribuye al fuerte efecto inductivo debido a la coordinación del metal con el átomo de azufre.

Tabla IV.2. Ligandos de las Series 1 y 2 y sus complejos con CdCl₂ y HgCl₂: frecuencias de las bandas IR en la región 3400-1100 cm⁻¹ (cont.).

Muestra		ν _{NH}	ν _{C=O}	Bandas Tioureido			
				I	II	III	
11		3378(d)	3148(d), 3109(d)	1666(f)	1507(f)	1351(w)	1185(m)
H11		3384(d)	3135(d), 3116(d)	1714(f)	1512(f)	1331(w)	1207(m)
12		3371(d)	3136(d), 3117(d)	1709(f)	1525(f)	1348(w)	1195(m)
H12		3385(d)	3129(d)	1718(f)	1527(f)	1344(w)	1204(m)
13		3271(d)	3129(d), 3115(d)	1667(f)	1504(f)	1329(w)	1178(f)
C13		3279(d)	3121(d), 3102(d)	1682(f)	1537(f)	1331(w)	1188(m)
H13		3275(d)	3124(d)	1693(f)	1537(f)	*	1198(m)
14		3270(d)	3133(d), 3114(d)	1667(f)	1507(f)	*	1178(f)
C14		3318(d) 3266(d)	3148(d), 3121(d)	1685(f)	1537(f)	*	1192(f)
H14		3261(d)	3147(d), 3123(d)	1691(f)	1537(f)	*	1209(f)
15		3318(d)	3139(d), 3121(d)	1666(f)	1515(f)	1345(w)	1193(f)
C15		3339(d)	3140(d), 3114(d)	1681(f)	1517(f)	1349(w)	1199(f)
H15		3325(d)	3145(d), 3121(d)	1688(f)	1531(f)	1349(w)	1215(m)
16		3235(d)	3131(d)	1668(f)	1532(f)	*	1186(f)
C16		3241(d)	3133(d)	1680(f)	1525(f)	*	1188(m)
18		3361(d)	3137(d)	1667(f)	1531(f)	1353(w)	1177(f)
C18		3367(d), 3282(d)	3118(d)	1693(m)	1538(f)	1349(w)	1186(f)
H18		*	3131(d)	1698(f)	1545(f)	1353(w)	1182(m)
19		3354(d), 3213(d)	3147(d), 3131(d)	1657(f)	1522(f)	*	1176(f)
C19		3364(d), 3216(d)	3144(d), 3119(d)	1694(m)	1531(f)	*	1186(m)
H19		3220(d)	3131(d), 3115(d)	1694(f)	1541(f)	*	1180(m)

Intensidad: f, fuerte; m, media; d, débil. * No se asigna.

El ya mencionado debilitamiento del puente de hidrógeno intramolecular $N_3-H \cdots O=C-$ para los ligandos de la Serie 1 está relacionado probablemente con este efecto inducido por la coordinación. Para los ligandos libres, los compuestos de ambas series presentan la absorción $\nu(CO)$ en regiones bien delimitadas debido a la existencia del puente de hidrógeno intramolecular.

Para los compuestos de la Serie 2 esta vibración cae en el intervalo $1704-1652\text{ cm}^{-1}$ mientras que para la Serie 1 se observa en una región espectral más estrecha, entre $1675-1659\text{ cm}^{-1}$ [220]. Para los complejos que se estudian se mantiene esta regularidad, pero con cierto desplazamiento a frecuencias mayores (tabla IV.2). Dentro de los ligandos de la Serie 1 la excepción se encuentra en los complejos formados con el compuesto 5, el cual tiene su absorción $\nu(CO)$ por encima de los 1700 cm^{-1} (tabla IV.2). Este ligando adopta una conformación "U" de los grupos $C=S$ y $C=O$ debido a la formación de un puente de hidrógeno entre el nitrógeno piridínico y el protón N_3-H . Al parecer, ese puente de hidrógeno intramolecular se mantiene en el complejo que se forma.

Por debajo de los 1600 cm^{-1} caen las bandas Tioureido I, II y III (figura IV.3), las cuales son particularmente intensas en el espectro IR. Esto facilita su identificación en una región rica en absorciones. Estas bandas contienen la contribución del movimiento de estiramiento $\nu(C-N)$, pero fuertemente mezclada con otras vibraciones, principalmente los doblajes $\delta(N-H)$ y los movimientos de estiramiento $\nu(C=S)$. En la tabla IV.2 se colectan los valores que se observan para estas bandas.

Puesto que los espectros IR se registraron sobre muestras en soporte de parafina líquida, en algunos casos la banda II no pudo asignarse apropiadamente por la fuerte interferencia de una banda de la parafina alrededor de los 1380 cm^{-1} . El incremento esperado en la frecuencia puede explicarse como resultado de un mayor carácter de doble enlace de la vibración $\nu(\text{C-N})$ tras la formación del complejo. Los incrementos positivos en la frecuencia son mayores para los complejos con HgCl_2 , debido al enlace más fuerte que se forma con la sal de mercurio, y particularmente, a la fortaleza de enlace Hg-S respecto al Cd-S .

Espectros Raman [221]

Las figuras IV.4 y IV.5 muestran dos espectros Raman típicos para los derivados de tiourea estudiados y sus complejos con CdCl_2 y HgCl_2 . La tabla IV.3 contiene la frecuencia de las principales líneas de dispersión Raman que se observan en la región espectral $800\text{-}200\text{ cm}^{-1}$, tanto para los ligandos como para los complejos, así como su asignación. Estas líneas Raman corresponden a la banda Tioureido IV (con una contribución dominante de $\nu(\text{C=S})$), $\pi(\text{C=S})$, $\delta(\text{C=S})$, $\delta(\text{N-C-N})$ y $\nu(\text{M-S})$. Esta última vibración aparece como la evidencia más concluyente de la coordinación del metal con el grupo tiocarbonilo y su frecuencia resulta particularmente informativa de la fortaleza del enlace metal-ligando. Estos valores de frecuencias de absorción concuerdan con aquellos que se informan en la literatura [158,194]. La asignación que se propone en la tabla IV.3 tiene un nivel de certeza bastante alto, particularmente para las vibraciones $\nu(\text{C=S})$ (banda IV) y $\nu(\text{M-S})$, las cuales producen señales Raman de mediana intensidad, y bien resueltas del fondo espectral. En el espectro Raman, esta región permanece prácticamente libre de vibraciones de los grupos sustituyentes.

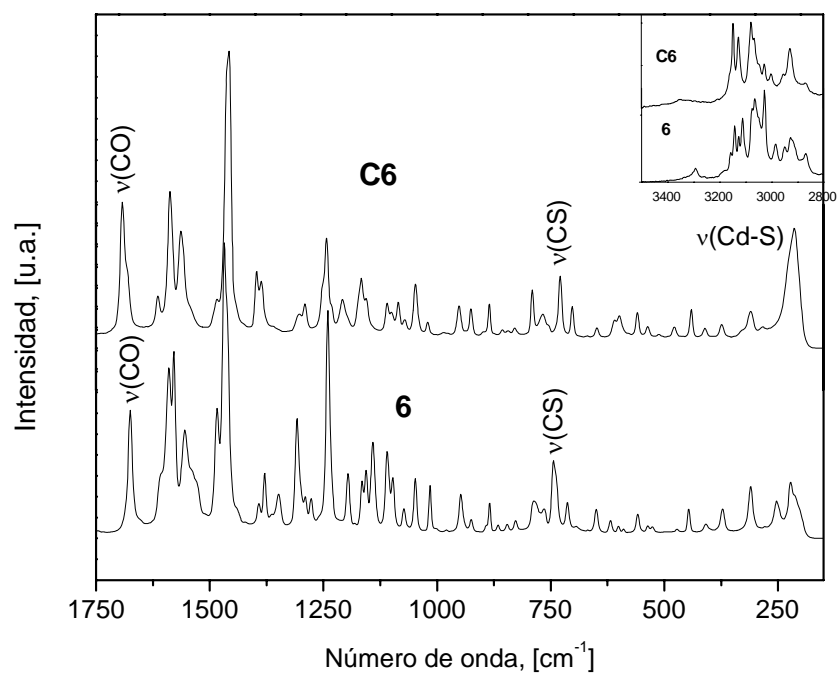


Figura IV.4. Espectro FT-Raman de la 1-furoil-3-*o*-toliltiourea (**6**) y su complejo con CdCl₂ en la región 1750-200 cm⁻¹. Intercalado: región 3400-2800 cm⁻¹ (región donde aparece el estiramiento ν(N-H)).

Con la formación del complejo, la banda IV muestra una lógica disminución en su frecuencia, con un promedio de 9 y 19 cm⁻¹ para los complejos con CdCl₂ y HgCl₂ respectivamente. Se describen disminuciones similares para complejos análogos con otros derivados de tiourea [151,154,157]. Esta diferencia en el desplazamiento de la frecuencia entre los complejos de las dos sales se relaciona probablemente a un mejor acoplamiento de la blandura ligando-sal para el HgCl₂, entre el Hg(II) (un ácido débil) y el átomo de azufre del

grupo tiocarbonilo (una base débil). Los orbitales no ocupados de baja energía sobre el ion Hg(II) parecen particularmente apropiados para recibir electrones del grupo tiocarbonilo a través del átomo de azufre, sustrayendo densidad electrónica relativamente grande del enlace $\text{C}=\text{S}$, con la consiguiente disminución de la frecuencia del estiramiento $\nu(\text{CS})$. Esta vibración cae en una región espectral ligeramente diferente para los ligandos libres. Se observa entre $796\text{-}723\text{ cm}^{-1}$ para la Serie 1 y $713\text{-}693\text{ cm}^{-1}$ para la Serie 2 [220]. Tal regularidad prevalece en los complejos que se forman. Así, se observa la vibración entre $747\text{-}706\text{ cm}^{-1}$ para los complejos formados con los ligandos de la Serie 1 y entre $709\text{-}683\text{ cm}^{-1}$ para los análogos con los ligandos de la Serie 2 (tabla IV.3). La excepción vuelve a ser el compuesto 5, pues tanto en el ligando libre como en sus complejos se observa la banda IV a una frecuencia relativamente alta. Parece ser que el puente de hidrógeno entre el protón $\text{N}_1\text{-H}$ y el nitrógeno piridínico conduce a una mayor electronegatividad del nitrógeno N_1 , lo que restringe la resonancia tioamídica y favorece a su vez la retención de una mayor densidad electrónica en el enlace $\text{C}=\text{S}$, aún en el complejo.

Una interpretación similar puede usarse para entender los valores de frecuencia relativamente elevados de esta vibración (banda IV) en los restantes complejos de la Serie 1, producto del puente de hidrógeno intramolecular formado por el grupo carbonilo con el protón $\text{N}_3\text{-H}$. Dentro de los complejos formados con una serie determinada de ligandos, se observa cierta dependencia con el sustituyente. Por ejemplo, dentro de la Serie 2 la formación del complejo con HgCl_2 produce un desplazamiento de la frecuencia $\nu(\text{CS})$ relativamente pequeño, particularmente para los sustituyentes aromáticos en N_3 (9,10,11 y 12), y con CdCl_2 no se obtienen complejos sólidos excepto con el compuesto 10, pero sin una variación

definida de la frecuencia de la banda IV (tabla IV.3). Para sustituyentes alifáticos en N_3 (**18** y **19**) el ligando forma precipitado sólido también con $CdCl_2$.

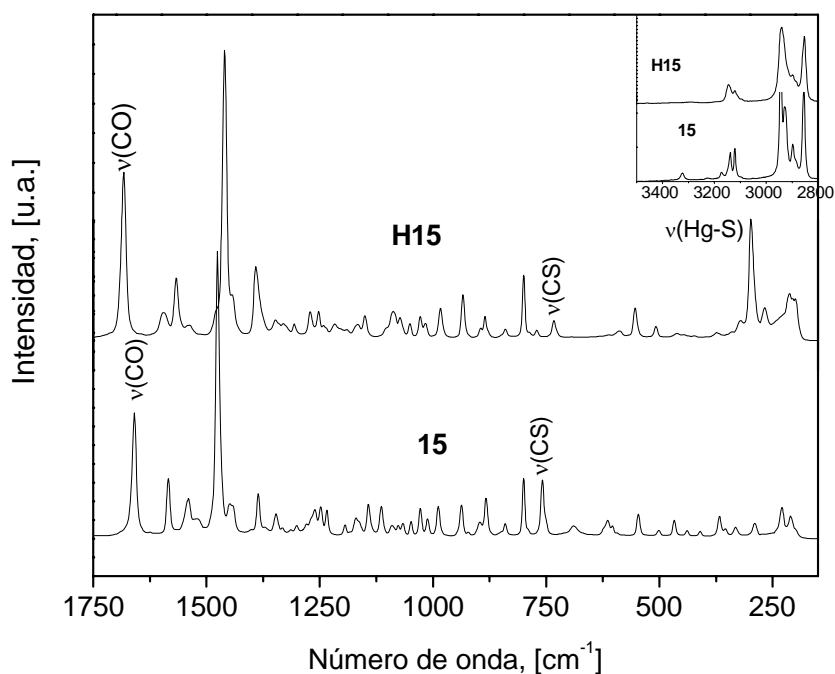


Figura IV.5. Espectro FT-Raman de la 1-furoil-3-ciclohexiltiourea (**15**) y su complejo con $HgCl_2$ en la región 1750-200 cm^{-1} . Intercalado: región 3400-2800 cm^{-1} (región donde aparece el estiramiento $\nu(N-H)$).

La variación de la frecuencia de la banda IV con la formación del complejo se acompaña usualmente de una reducción en su intensidad (figuras IV.4-5) que puede atribuirse a la sustracción de carga del enlace $\text{C}=\text{S}$ debida al enlace de coordinación con el metal. Este efecto es más pronunciado para los complejos formados con HgCl_2 , lo que corrobora el mayor acoplamiento en cuanto a la blandura de esta sal con los ligandos en estudio. La reducción de la intensidad de esta banda por la formación del enlace de coordinación con el átomo de azufre proporciona un criterio adicional para su asignación.

De acuerdo con la vibración $\nu(\text{M-S})$, los complejos que se forman con CdCl_2 son más débiles que aquellos que se obtienen con HgCl_2 , para ambas series de ligandos. Para los complejos entre los ligandos de la Serie 1 y CdCl_2 esta vibración se observa entre 220-207 cm^{-1} mientras que para los que se forman con HgCl_2 se encuentra a frecuencias mayores, entre 302-260 cm^{-1} . En promedio, estos complejos tienen su vibración $\nu(\text{M-S})$ en 216 y 292 cm^{-1} , respectivamente. Es decir, una diferencia de 76 cm^{-1} . Parece ser que la frecuencia de absorción de esta vibración depende del ajuste entre la blandura de las especies ácidas y básicas involucradas. En concordancia con este criterio, los complejos más estables son aquellos que se forman con HgCl_2 . Para esta sal y los ligandos de la Serie 2 la banda $\nu(\text{M-S})$ para los complejos formados aparece a menor frecuencia, promedio de 283 cm^{-1} . Dentro de una determinada serie, este estiramiento metal-ligando también muestra cierta dependencia con el sustituyente en N_3 (tabla IV.3), lo que confirma que el carácter nucleofílico en el átomo de azufre está modulado por la naturaleza del sustituyente. Los picos de la banda $\nu(\text{M-S})$ resultan más intensos para los complejos formados con HgCl_2 como consecuencia de la gran densidad electrónica del átomo de mercurio que actúa como un fuerte centro de dispersión.

Tabla IV.3. Ligandos de las Series 1 y 2 y sus complejos con CdCl₂ y HgCl₂: frecuencia de las bandas Raman en la región 800-200 cm⁻¹.

Muestra	Banda Tioureido IV	π (CS)	δ (CS)	δ (NCN)	ν_{Cd-S}
1	743(m)	535(w)	378(w)	340(w)	-
C1	726(m)	536(w)	382(w)	357(w)	212(m)
H1	710(m)	535(w)	379(w)	*	302(m)
2	760(m)	530(w)	363(w)	301(w)	-
C2	747(w)	531(w)	367(w)	293(w)	229(m)
H2	746(m)	536(w)	370(w)	*	260(m)
4	748(m)	537(w)	375(w)	311(w)	-
C4	737(m)	544(w)	372(w)	317(w)	222(m)
H4	719(m)	540(w)	379(w)	326(w)	300(m)
5	796(m)	593(w)	358(w)	305(w)	-
C5	791(w)	604(w)	360(w)	312(w)	207(m)
H5	782(m)	*	360(w)	307(w)	285(m)
6	744(m)	558(w)	372(w)	310(w)	-
C6	728(m)	559(w)	373(w)	310(w)	214(m)
H6	721(m)	565(w)	374(w)	326(w)	298(m)
9	710(m)	565(w)	356(w)	310(w)	-
H9	702(m)	*	*	*	266(m)
10	709(m)	548(w)	357(w)	291(w)	-
C10	709(m)	544(w)	358(w)	303(w)	228(w)
H10	702(m)	534(w)	*	*	290(m)
11	701(m)	557(w)	351(w)	291(w)	-
H11	685(m)	557(w)	351(w)	*	290(m)
12	713(m)	551(w)	360(w)	292(w)	-
H12	692(m)	546(w)	360(w)	322(w)	288(m)
13	750(m)	596(w)	356(w)	310(w)	-
C13	737(m)	615(w)	*	307(w)	219(m)
H13	724(m)	*	*	*	295(m)
14	749(m)	595(w)	355(w)	295(w)	-
C14	736(m)	599(w)	359(w)	305(w)	221(m)
H14	723(m)	599(w)	366(w)	*	297(m)
15	759(m)	547(w)	367(w)	289(w)	-
C15	750(m)	549(w)	366(w)	305(w)	208(w)
H15	733(m)	554(w)	*	*	298(m)
16	752(m)	597(d)	374(d)	313(d)	-
C16	740(m)	598(w)	376(w)	318(w)	231(m)
18 **	693(m)	530(w)	358(w)	305(w)	-
C18	686(m)	*	*	*	235(w)
19	699(m)	598(w)	369(w)	*	-
C19	693(m)	607(w)	*	*	231(w)
H19	690(m)	*	*	*	*

Intensidad: f, fuerte; m, media; d, débil.

* No se asigna.

** El espectro Raman del complejo con HgCl₂ no se pudo registrar.

Por debajo de los 600 cm^{-1} los espectros Raman muestran numerosos picos de baja intensidad (figuras IV.4-5). Para el ligando libre, mediante la comparación de los espectros IR y Raman, se asignaron estos picos que tienen una contribución dominante de los movimientos $\pi(\text{CS})$, $\delta(\text{CS})$ y $\delta(\text{NCN})$ [220]. Esta asignación se extiende ahora a los complejos con CdCl_2 y HgCl_2 .

A diferencia de la banda IV y de la señal $\nu(\text{M-S})$, estos modos de doblaje no muestran una variación regular con la formación del complejo, debido probablemente a la mezcla con otras señales de baja frecuencia.

Como en los espectros IR, otros picos Raman de los ligandos varían su posición e intensidad con la complejación. Este hecho soporta la hipótesis ya mencionada en relación con un cambio global en la estructura electrónica del ligando tras la formación del complejo con la sal.

ESPECTROS DE RMN- ^{13}C DE SÓLIDOS [221]

Como ya vimos en el Capítulo III, los ligandos libres son solubles en DMSO, lo que facilita su estudio por RMN- ^1H y RMN- ^{13}C en $\text{DMSO}-d_6$ [175]. Sin embargo, al intentar obtener los espectros de RMN de los complejos de estos ligandos con CdCl_2 y HgCl_2 en dimetilsulfóxido deuterado comprobamos que éstos se destruían debido al fuerte efecto coordinante del propio disolvente con las sales. Por este motivo, se utilizó la técnica de RMN-

^{13}C en fase sólida para el estudio de algunas muestras representativas de los complejos con CdCl_2 . Los espectros presentan bandas anchas, con cierto solapamiento en algunas regiones espectrales. Afortunadamente, aquellos picos correspondientes a los grupos C=O y C=S pueden identificarse inequívocamente y se pudo estimar entonces su desplazamiento químico. En la tabla IV.4 se recogen los desplazamientos químicos de ^{13}C para estos dos grupos, antes y después de la formación del complejo. Para comparar, se incluyen también los datos de los ligandos libres en disolución de $\text{DMSO}-d_6$ [175].

Tabla IV.4. Ligandos de las Series 1 y 2 y algunos de sus complejos con CdCl_2 : desplazamiento químico (δ) de RMN- ^{13}C de sólidos de los grupos C=O y C=S , en ppm.*

Muestra	RMN- ^{13}C de sólidos (ppm)		RMN- ^{13}C en $\text{DMSO}-d_6^*$ (ppm)	
	$\delta(\text{C=O})$	$\delta(\text{C=S})$	$\delta(\text{C=O})$	$\delta(\text{C=S})$
1	157.0	175.7	157.2	178.4
C1	158.1	175.6	---	---
2	157.3	181.2	157.3	180.3
C2	156.9	177.2	---	---
5	153.6	178.9	157.3	178.0
C5	153.3	175.1	---	---
6	156.5	176.3	157.4	179.3
C6	157.9	175.5	---	---
14	158.0	179.8	157.3	179.9
C14	158.2	179.3	---	---
18	153.9	178.7	154.4	179.1
C18	157.8	176.9	---	---
19	155.9	176.9	153.8	177.5
C19	156.3	176.4	---	---

* Para comparar, se incluyen los datos de los ligandos libres en disolución de $\text{DMSO}-d_6$ [13].

Los desplazamientos químicos de ^{13}C del ligando, tanto en disolución como en el estado sólido se asemejan, lo que sugiere un efecto mínimo del estado de agregación sobre la estructura electrónica del ligando. Al parecer, aquellos confórmers que están presentes en disolución de DMSO, en lo relativo a determinadas interacciones intramoleculares, prevalecen en el estado sólido.

Tras la complejación con CdCl_2 la señal de ^{13}C del $\text{C}=\text{S}$ se desplaza a menores frecuencias en comparación con la del ligando libre (tabla IV.4). Esta disminución se atribuye a la redistribución de la carga dentro del núcleo tioureido con la formación del enlace de coordinación. El aporte electrónico del ligando al metal conduce a un decrecimiento en la densidad electrónica en los enlaces $\text{C}=\text{S}$ que induce un movimiento de carga $\text{N} \rightarrow \text{C}$, el cual favorece cierto carácter doble del enlace $\text{N}-\text{C}$. Sin embargo, los decrementos que se observan son pequeños, lo que indica que el enlace de coordinación que se produce es relativamente débil. Este resultado concuerda con la información derivada de los espectros Raman para el ligando y sus complejos, y que se discutió previamente. Los mayores decrementos de la señal se producen para los complejos con los ligandos 2 y 5. Para estos ligandos, los grupos $-\text{NO}_2$ y piridil respectivamente, están involucrados en interacciones por puente de hidrógeno con el protón $\text{N}_1\text{-H}$. Esto produce un incremento en la electronegatividad de este átomo de nitrógeno que afecta la densidad electrónica alrededor del carbono tiocarbonílico. La señal de RMN- ^{13}C para el grupo carbonilo se muestra con una menor sensibilidad al enlace de coordinación con el átomo de azufre, con una variación irregular tanto para los ligandos como para los complejos en estudio, a pesar del comportamiento que se observó en los espectros IR y Raman.

CORRELACIÓN DE LOS ESPECTROS IR Y RAMAN DE LOS COMPLEJOS CON EL COMPORTAMIENTO DESCRITO PARA LOS LIGANDOS COMO IONÓFOROS [221]

Los derivados de la 1-furoiltiourea en estudio se probaron como ionóforos en electrodos selectivos de iones para Cd(II) y Hg(II) [123-128] (Ver Anexo I). Los mejores resultados se presentan para los compuestos de la Serie 1, de acuerdo con la sensibilidad alcanzada. Este resultado concuerda con lo que se observa en los espectros Raman, porque la disminución de la frecuencia del estiramiento $\nu(\text{CS})$ del ligando tras la formación del complejo es más significativa (se forma probablemente un complejo más fuerte) para los compuestos de esta serie. Así, los complejos de HgCl_2 con los ligandos de la Serie 1 exhiben una disminución de la frecuencia de la banda IV que es el doble de la que se produce en los complejos análogos con los ligandos de la Serie 2 (24 por 12 cm^{-1} como promedio). Para los complejos con CdCl_2 se observa la misma regularidad (12 por 4 cm^{-1} como promedio). Esto concuerda también con el mayor rendimiento químico que se alcanza en la síntesis de los complejos para estas dos sales con los compuesto de la Serie 1.

De acuerdo con los hechos experimentales que se discutieron anteriormente, la conveniencia de un derivado de tiourea determinado (dentro de las series de ligandos que se estudiaron) para ser probado como ionóforo en electrodos selectivos de iones debe estimarse a partir de los siguientes parámetros relacionados con la formación del complejo: a) La frecuencia e intensidad de las vibraciones $\nu(\text{C}=\text{S})$ y $\nu(\text{M}-\text{S})$ en los espectros Raman; b) desplazamiento de las bandas I, II y III de los espectros IR; c) rendimiento químico que se obtiene durante la síntesis del complejo, aunque con un menor valor de predicción porque

este parámetro muestra cierta dependencia de las características del ligando (factores estéricos, solubilidad). Esta información puede valorarse para la selección preliminar de un determinado ligando como ionóforo para los iones Cd(II) y Hg(II) .

CONCLUSIONES

Las 1-furoiltioureas 3-monosustituidas y 3,3-disustituidas estudiadas se comportan como ligandos para formar complejos con CdCl_2 y HgCl_2 . Estos ligandos son moléculas neutras con sitios ácidos y básicos en su estructura que favorecen su interacción tanto con el catión como con el anión de la sal para estabilizar el complejo que se forma.

Se sintetizaron y caracterizaron doce compuestos de coordinación de CdCl_2 y catorce de HgCl_2 con 1-furoiltioureas en medio neutro. Todos son compuestos nuevos, de los que se informa por primera vez.

De acuerdo con los espectros IR y Raman la interacción metal-ligando más fuerte se produce en los complejos con HgCl_2 , debido a un acoplamiento óptimo de las respectivas blanduras de las especies ácidas y básicas involucradas.

La estabilidad térmica relativamente baja de los complejos de HgCl_2 , comparada con la de los que se forman con CdCl_2 se atribuye al empaquetamiento diferente en el estado

sólido. Para los complejos de HgCl_2 éste se produce mediante unidades monoméricas, mientras que para los complejos con CdCl_2 ocurre probablemente mediante estructuras poliméricas.

Las interacciones intramoleculares por puente de hidrógeno que se observan en los ligandos libres en disolución se mantienen durante la formación del complejo, lo cual reduce la posibilidad de participación del oxígeno carbonílico en la complejación. Este comportamiento se corrobora mediante los datos de IR, Raman y RMN de sólidos.

La información estructural y de estabilidad que se obtiene de los complejos de CdCl_2 y HgCl_2 estudiados ayuda a la comprensión del comportamiento de las 1-furoiltiureas en su aplicación como ionóforos en electrodos selectivos de iones.

**PRECONCENTRACIÓN Y COMPORTAMIENTO
VOLTAMPEROMÉTRICO DE Cd(II) SOBRE ELECTRODOS DE
PASTA DE CARBONO (CPEs) MODIFICADOS CON 1-
FUROILTIOUREAS 3-MONOSUSTITUIDAS Y 3,3-
DISUSTITUIDAS**

Como se mencionó en el capítulo I, el hecho de que algunos derivados de esta familia de 1-furoiltioureas se probaran como ionóforos en electrodos selectivos de iones de metales pesados como el cadmio, el plomo y el mercurio, con resultados prometedores en cuanto a sensibilidad y selectividad, fue el principal antecedente para utilizarlos como complejantes incorporados en electrodos de pasta de carbono. Debido a la afinidad de los metales pesados por las especies sulfuradas, aquellos modificantes que contienen azufre en su estructura resultan interesantes en la preparación de electrodos modificados para la detección de estos metales. Por esta razón, se prepararon pastas de carbono modificadas (PC-Ligando, 20% del ligando en relación másica [137]) con dieciséis de las diecinueve 1-furoiltioureas sintetizadas y caracterizadas previamente (excepto los compuestos 3,7,16 y 17, de los que no se disponía de la cantidad suficiente para realizar estos estudios o mostraban un comportamiento inestable), y se utilizaron como base de estos electrodos para estudiar su comportamiento.

En este capítulo se presentan los resultados de la voltamperometría de pulso diferencial (DPV) de los estudios previos realizados con el método de redisolución anódica, con los cuales se intentó obtener señales de varios iones metálicos con los electrodos

desarrollados. Éramos conscientes de la dificultad que entrañaba abordar estudios de deposición en electrodos sólidos, ya que se encuentra implicado un elevado número de fenómenos superficiales, generalmente no bien conocidos. Los resultados con Cd(II) para algunas pastas de carbono modificadas fueron buenos en cuanto a intensidad y definición de pico. Es por ello que se abordaron también estudios con voltamperometría cíclica de los electrodos preparados y de la reversibilidad del sistema redox con este ion metálico. Además, se correlacionan los resultados electroanalíticos (dependencia de las capacidades de anclaje de los electrodos de pasta de carbono modificados con los distintos ligandos y la adsorción de los iones Cd(II)) con aquellos cambios que se observan en los espectros Raman de estos derivados tras el complejamiento con cloruro de cadmio en medio neutro (etanol), así como con el rendimiento químico de los complejos obtenidos.

Por último, se presentan también los resultados preliminares de la preconcentración de iones Cd(II) sobre el electrodo de pasta de carbono (CPE) modificado con los compuestos que mostraron mejor comportamiento, seguida de su determinación voltamperométrica mediante la técnica de impulso diferencial. Se analiza, además, la influencia de las variables electroquímicas e instrumentales sobre la determinación.

ESTUDIOS INDIVIDUALES DE Cd(II), Pb(II), Cu(II), Zn(II) Y Hg(II) EN REDISOLUCIÓN ANÓDICA

El objetivo consistía en emplear el electrodo de pasta de carbono con las pastas modificadas con las 1-furoiltiureas para observar su comportamiento electroquímico en presencia de cationes de metales pesados. Se consideró que lo primero sería obtener las señales en redisolución anódica para cada catión de forma individual con cada electrodo modificado. De esta forma, no existiría competencia entre ellos, ni por tanto interferencias, y tendríamos una idea más clara del nivel de definición de la señal de cada especie. La técnica empleada para ello fue la Voltamperometría de Redisolución Anódica de Impulso Diferencial (DPASV) porque es una técnica de sensibilidad elevada y adecuada para estudiar tanto sistemas electroquímicos reversibles como irreversibles [84].

Tanto la composición de la pasta de carbono como las condiciones de estos ensayos estuvieron basadas en los pocos estudios que se encontraron en la literatura sobre el uso de derivados de tiourea como modificantes de este tipo de electrodo [137,138]. Las medidas se realizaron en reguladora universal Britton-Robinson de pH 4. La concentración de los cationes fue en todos los casos 1 mg/L. El potencial de preconcentración fue fijado en -1.20 V, y se realizaron medidas en redisolución entre -1.20 y 0.25 V. Los parámetros relativos a la técnica voltamperométrica se fijaron en los siguientes valores: 100 mV de amplitud del impulso; 10 mV/s de velocidad de barrido y 600 ms de tiempo de repetición del impulso. Tras cada medida analítica se renovó la pasta correspondiente y los electrodos se pulieron justo antes de utilizarlos. Se trabajó con una sola celda electroquímica en la cual se realizaban dos

medidas (una con la reguladora Britton-Robinson limpia, y otra con la reguladora y el analito). Tras esto, se renovaba la disolución y se procedía a realizar las medidas para el siguiente ion, renovando igualmente el relleno del electrodo.

Se observaron diferencias interesantes en el comportamiento del electrodo de pasta de carbono modificado con los distintos ligandos frente a un ion particular, y a su vez, para un mismo modificante, frente a los distintos cationes metálicos.

En general, puede decirse que las mejores señales se obtienen para el Cd(II) y el Pb(II), pues los picos están bien definidos y con una simetría que, sólo para el Pb(II), resulta menos adecuada en algunos casos; el pico del Cu(II) presenta una intensidad bastante baja (excepto para PC-8), y no se observan picos que puedan asignarse al Zn(II) y al Hg(II). Las figuras V.1-5 muestran este comportamiento mediante los voltamperogramas que se obtuvieron para el electrodo de pasta de carbono modificado PC-1 al registrar con Cd(II), Pb(II), Cu(II), Zn(II) y Hg(II) en el medio. En todos los casos, se muestra también el registro base (fondo) con una línea discontinua.

Por otra parte, la mayoría de los electrodos modificados con los ligandos de la Serie 2 no dan señal, y sólo para las pastas PC-11 y PC-12 se observan picos adecuados frente al Cd(II). Por el contrario, todas las pastas de carbono modificadas con los compuestos de la Serie 1, dieron señal frente al Cd(II) y el Pb(II), excepto la PC-15, que sólo dio el pico del Cd(II).

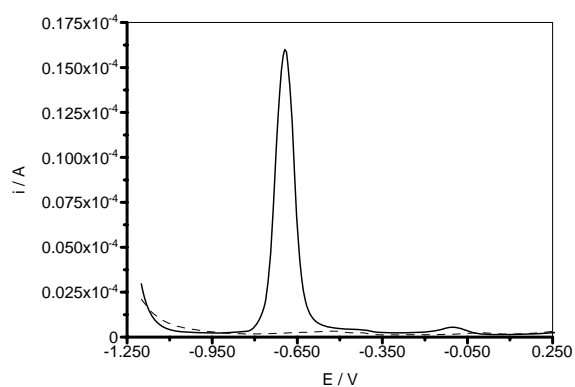


Figura V.1. Voltamperograma obtenido con el electrodo de pasta modificado PC-1 por redisolución anódica para 1 mg/L de Cd(II) en reguladora Britton-Robinson pH 4.

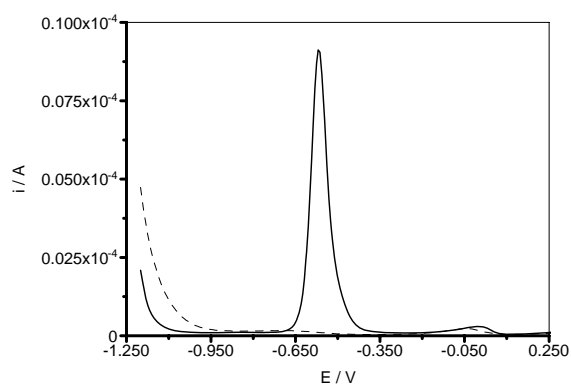


Figura V.2. Voltamperograma obtenido con el electrodo de pasta modificado PC-1 por redisolución anódica para 1 mg/L de Pb(II) en reguladora Britton-Robinson pH 4.

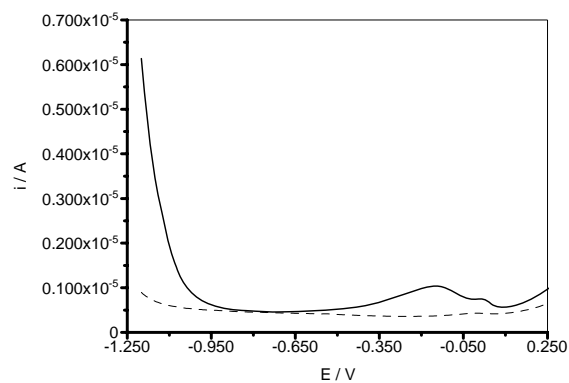


Figura V.3. Voltamperograma obtenido con el electrodo de pasta modificado PC-1 por redisolución anódica para 1 mg/L de Cu(II) en reguladora Britton-Robinson pH 4.

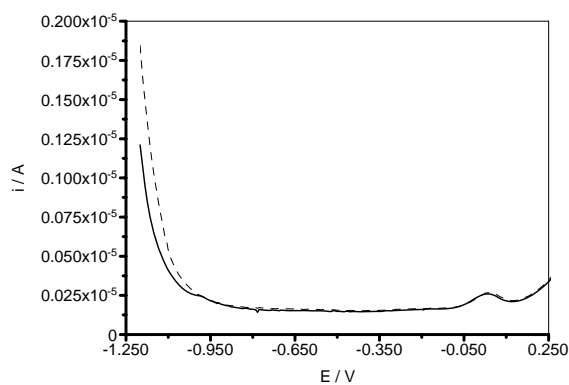


Figura V.4. Voltamperograma obtenido con el electrodo de pasta modificado PC-1 por redisolución anódica para 1 mg/L de Zn(II) en reguladora Britton-Robinson pH 4.

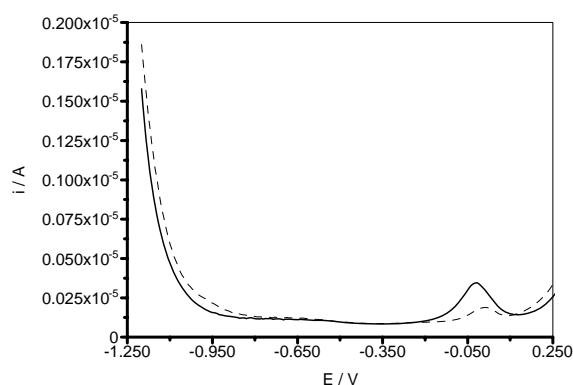


Figura V.5. Voltamperograma obtenido con el electrodo de pasta modificado PC-1 por redisolución anódica para 1 mg/L de Hg(II) en reguladora Britton-Robinson pH 4.

De todas las pastas modificadas con las 1-furoiltiureas, sólo la PC-2 es activa electroquímicamente, pues presenta un pico bastante intenso cerca de 0.27 V, que detectamos por la brusca subida del fondo cercano a ese valor (figuras V.6-9). Por esa razón, para las medidas con esta pasta modificada el barrido se realizó hasta los 0.50 V. Pensamos que esta señal electroquímica es debida al grupo $-\text{NO}_2$, pues estructuralmente es lo único que diferencia al ligando 2 del ligando 1, y la pasta modificada con el ligando 1 es inactiva electroquímicamente. Al parecer, al potencial de -1.20 V que se emplea para preconcentrar los cationes metálicos el grupo $-\text{NO}_2$ se reduce, de manera que durante la redisolución anódica se produce el pico correspondiente a la oxidación de la especie reducida.

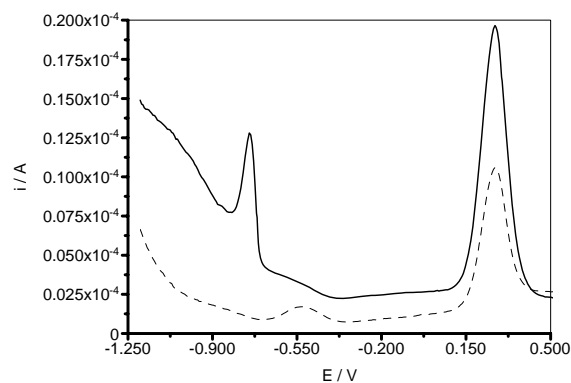


Figura V.6. Voltamperograma obtenido con el electrodo de pasta modificado PC-2 por redisolución anódica para 1 mg/L de Cd(II) en reguladora Britton-Robinson pH 4.

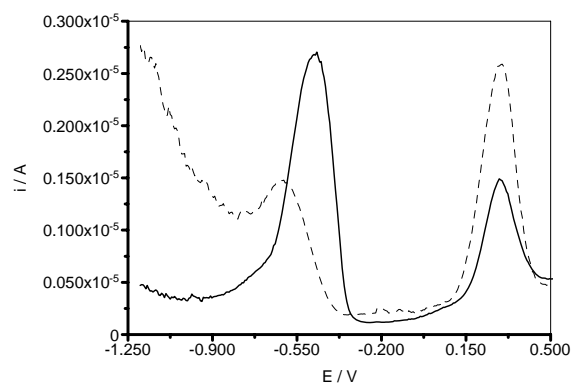


Figura V.7. Voltamperograma obtenido con el electrodo de pasta modificado PC-2 por redisolución anódica para 1 mg/L de Pb(II) en reguladora Britton-Robinson pH 4.

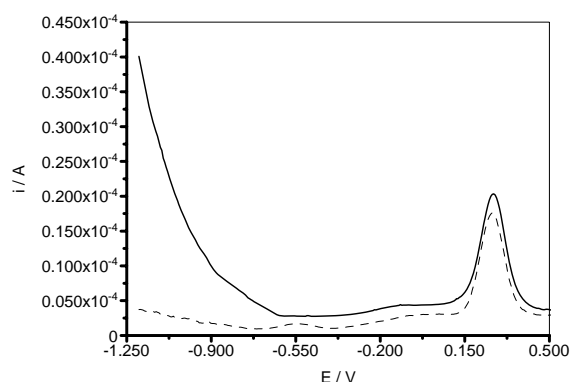


Figura V.8. Voltamperograma obtenido con el electrodo de pasta modificado PC-2 por redisolución anódica para 1 mg/L de Cu(II) en reguladora Britton-Robinson pH 4.

Los resultados anteriores evidencian que, efectivamente, con estos electrodos de pasta de carbono modificados con 1-furoiltiureas se obtienen picos definidos y de intensidad aceptable para los cationes Pb(II) y Cd(II), y en especial para este último. Los resultados son prometedores pues la intensidad de la señal para algunas pastas modificadas es significativa.

ENSAYO DE REDISOLUCIÓN ANÓDICA SIMULTÁNEA DE Zn(II), Cd(II), Pb(II), Hg(II) Y Cu(II)

Este ensayo se llevó a cabo para estudiar cuestiones generales tales como la capacidad de los electrodos de pasta de carbono modificados con las 1-furoiltiureas para dar

señales separadas de los cinco iones metálicos, así como el grado de interacción de las especies al depositarse sobre la superficie activa.

Se procedió, entonces, a realizar pruebas en redisolución anódica con las pastas modificadas con los compuestos de la Serie 1 y con las pastas modificadas con los compuestos 11 y 12 de la Serie 2, que fueron los que mejores señales dieron en el ensayo de redisolución anódica con los cationes por separado. Se continuó utilizando la reguladora Britton-Robinson pH 4. Las etapas de la redisolución anódica consistieron en:

- Aplicación de -1.20 V durante 5 minutos: etapa de reducción de los iones sobre la superficie de los electrodos.
- Tiempo de reposo de 5 s.
- Barrido desde -1.20 V a 0.25 V: etapa de redisolución de los iones previamente reducidos.

En primer lugar, se registraron algunos barridos simples para observar la señal base del electrodo y, después, se realizó la redisolución anódica, considerando el registro obtenido como señal base de las medidas con estos iones. A continuación, se añadió 1 mg/L de cada uno de los iones citados en la celda electroquímica. Las figuras V.9-11 muestran los registros obtenidos con los electrodos de pasta de carbono modificados PC-1, PC-6 y PC-8.

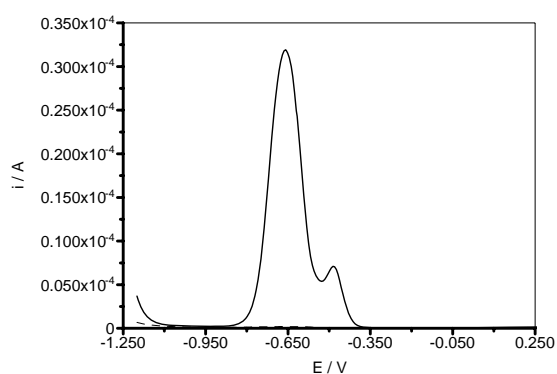


Figura V.9. Voltamperograma obtenido con el electrodo de pasta modificado PC-1 por redisolución anódica para 1 mg/L de Cd(II), Pb(II), Cu(II), Zn(II) y Hg(II) en reguladora Britton-Robinson pH 4.

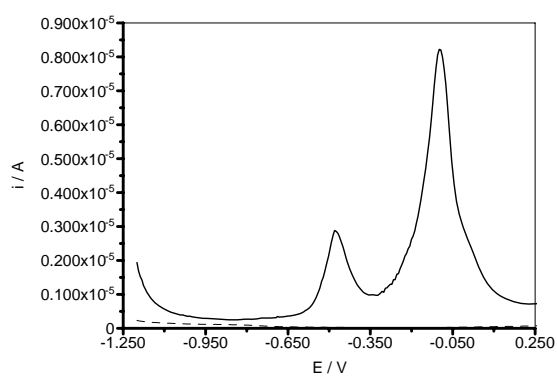


Figura V.10. Voltamperograma obtenido con el electrodo de pasta modificado PC-6 por redisolución anódica para 1 mg/L de Cd(II), Pb(II), Cu(II), Zn(II) y Hg(II) en reguladora Britton-Robinson pH 4.

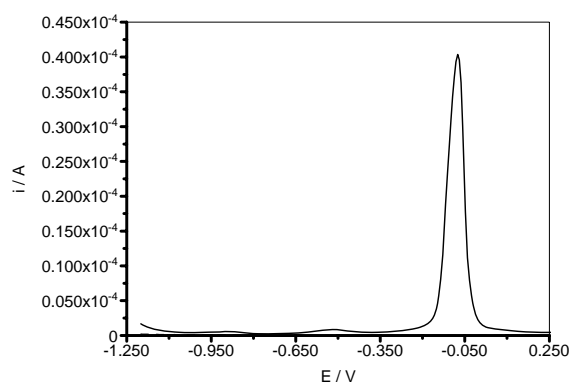


Figura V.11. Voltamperograma obtenido con el electrodo de pasta modificado PC-8 por redisolución anódica para 1 mg/L de Cd(II), Pb(II), Cu(II), Zn(II) y Hg(II) en reguladora Britton-Robinson pH 4.

Para la pasta PC-6 se observan dos señales bien definidas, cuyos potenciales de pico hacen pensar que podrían corresponder a Pb(II) (pico a -0.48 V) y Cu(II) (pico a -0.10 V), por comparación con los potenciales de pico obtenidos con electrodo de mercurio. Mientras, para la pasta PC-8 se observa un solo pico definido de gran intensidad a un potencial de -0.08 V (correspondiente a Cu(II)). Llama la atención que en estos casos al parecer no hay señal debida al Cd(II), que había sido el catión que producía el pico más intenso y definido cuando se realizó el registro individual. Sin embargo, la señal del Cu(II) aumenta muchísimo en intensidad y definición. Al parecer, la presencia del Cu(II) en la mezcla de cationes puede propiciar la formación de compuestos intermetálicos, de modo análogo a lo que ocurre sobre el electrodo de mercurio. Se han descrito compuestos intermetálicos entre plomo, cadmio o zinc con cobre sobre electrodo de mercurio, que en general provocan una disminución de la

señal de redisolución para plomo, cadmio o zinc, y un aumento de la señal que se asigna al cobre [229,230]. Hay que tener en cuenta igualmente el hecho que en el estudio que hemos realizado se ha llevado a cabo la adición de Hg(II), lo que debe implicar una cierta presencia de mercurio metálico en la superficie del electrodo y por tanto la posible formación de amalgamas; esto permitiría la formación de compuestos intermetálicos tanto sobre mercurio metálico como en la propia superficie del electrodo. Un comportamiento distinto se manifestó para la pasta PC-1, pues a diferencia de lo que hemos descrito anteriormente, al parecer no hay señal alguna correspondiente al Cu(II) y sí dos señales no bien resueltas y de intensidad diferente que al parecer corresponden al Cd(II) y el Pb(II) (potenciales de pico de -0.66 y -0.48 V, respectivamente), que es un comportamiento más concordante con lo que se observó en el estudio de los cationes por separado, donde las señales más intensas y definidas correspondían precisamente a estos dos cationes.

De los resultados observados en los ensayos anteriores se desprende que algunos de los electrodos que se han preparado proporcionan respuestas en redisolución anódica bien definidas y de intensidad apreciable principalmente para el Cd(II), y en menor medida para el Pb(II). Es significativo el hecho de que no haya respuesta electroquímica del Hg(II), teniendo en cuenta la elevada afinidad de este metal por los compuestos que contienen azufre, y la mayor fortaleza de los complejos de las 1-furoiltiureas con HgCl₂ como se discutió en el Capítulo IV; probablemente esta fortaleza sea la causa de la inhibición electroquímica. Por otra parte, la presencia del Cu(II) en la mezcla de estos cationes, afecta al parecer las señales del Cd(II) y del Pb(II), que empeoran o desaparecen (sobre todo en el caso del Cd(II)), lo que podría ser coherente con la formación de compuestos intermetálicos sobre la superficie del electrodo, que se redisolverían a un potencial próximo al del Cu(II), o con procesos de interdifusión.

ENSAYOS INDIVIDUALES DE Cd(II) Y Pb(II) CON REDUCCIÓN DIRECTA Y CON ADSORCIÓN

Para la realización de este ensayo se emplearon dos de las pastas modificadas que mostraron mayor sensibilidad en los estudios de redisolución anódica (la PC-8 y la PC-14), teniendo en cuenta que la reducción directa, e incluso con adsorción, es una técnica mucho menos sensible. Se siguió empleando 1 mg/L como concentración en la celda de cada ion metálico. Para la técnica de medida (voltamperometría de impulso diferencial), los valores de los parámetros característicos fueron fijados en: 0.6 s (tiempo de repetición del impulso) y 100 mV (amplitud del impulso). Los barridos se efectuaron desde -0.25 V a -1.25 V.

Para comenzar se sometió a la reguladora (Britton-Robinson pH 4) a un flujo de nitrógeno durante 10 minutos, tras lo cual se llevaron a cabo algunos registros del fondo. El último se tomó como señal base para los registros analíticos. A continuación se adicionó en la celda el Cd(II) o el Pb(II) y se realizó el correspondiente registro en reducción. El mismo procedimiento se llevó a cabo en las pruebas con adsorción, con la única de diferencia de que una vez adicionado el metal se esperó un tiempo de 300 segundos, y con flujo de nitrógeno hasta justo antes de realizar el barrido. Los resultados obtenidos para cada metal se muestran en las figuras V.12-23.

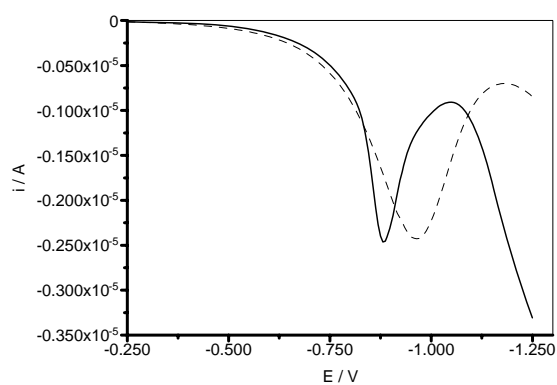


Figura V.12. Voltamperograma obtenido por reducción directa de 1 mg/L de Cd(II) con el electrodo de pasta modificado PC-8 en reguladora Britton-Robinson pH 4.

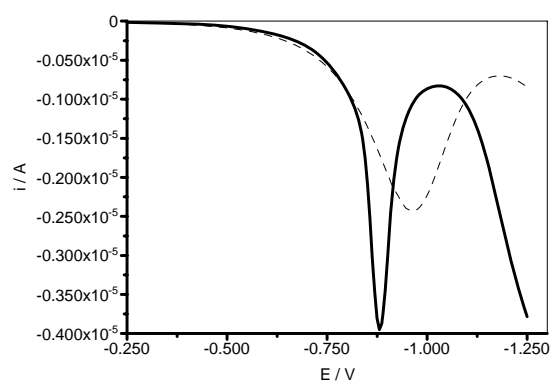


Figura V.13. Voltamperograma obtenido por reducción directa con adsorción durante 300 s de 1 mg/L de Cd(II) con el electrodo de pasta modificado PC-8 en reguladora Britton-Robinson pH 4.

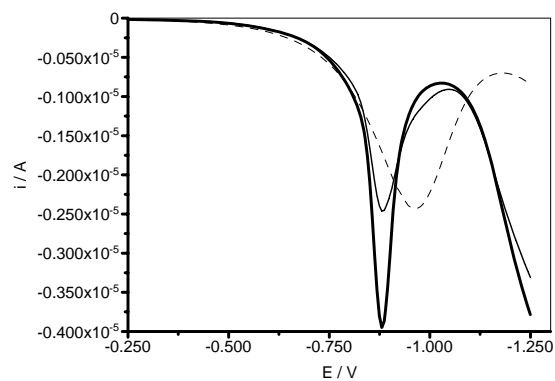


Figura V.14. Superposición de los voltamperogramas obtenidos por reducción directa y con adsorción durante 300 s de 1 mg/L de Cd(II) con el electrodo de pasta modificado PC-8 en reguladora Britton-Robinson pH 4.

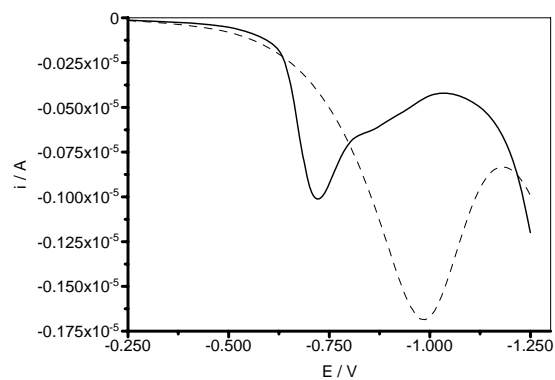


Figura V.15. Voltamperograma obtenido por reducción directa de 1 mg/L de Pb(II) con el electrodo de pasta modificado PC-8 en reguladora Britton-Robinson pH 4.

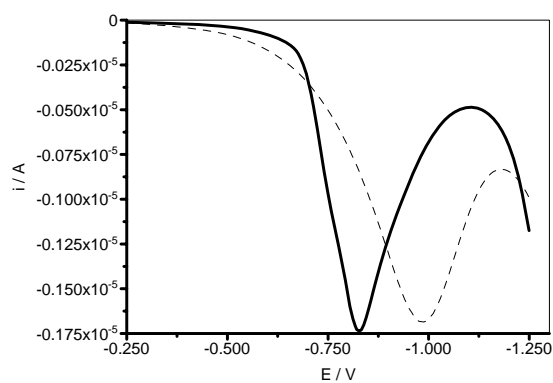


Figura V.16. Voltamperograma obtenido por reducción directa con adsorción durante 300 s de 1 mg/L de Pb(II) con el electrodo de pasta modificado PC-8 en reguladora Britton-Robinson pH 4.

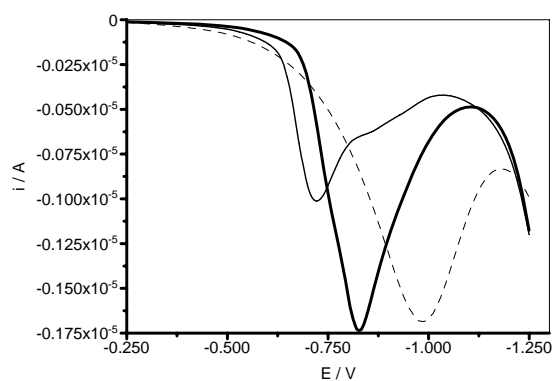


Figura V.17. Superposición de los voltamperogramas obtenidos por reducción directa y con adsorción durante 300 s de 1 mg/L de Pb(II) con el electrodo de pasta modificado PC-8 en reguladora Britton-Robinson pH 4.

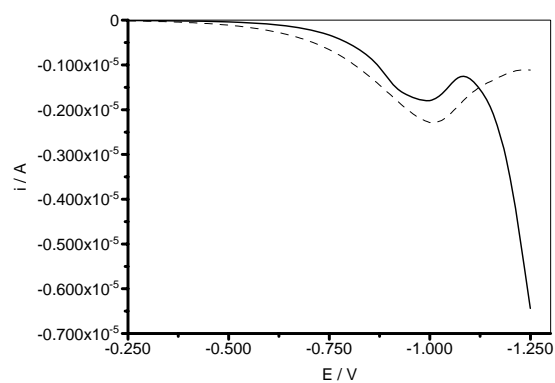


Figura V.18. Voltamperograma obtenido por reducción directa de 1 mg/L de Cd(II) con el electrodo de pasta modificado PC-14 en reguladora Britton-Robinson pH 4.

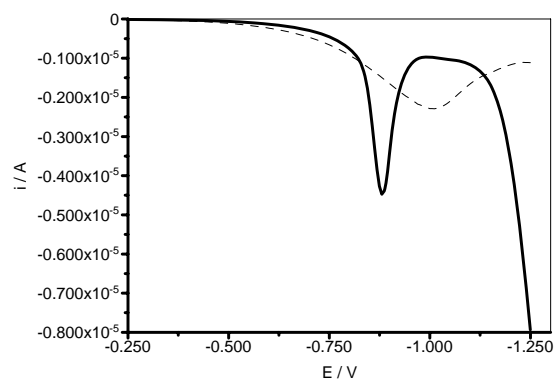


Figura V.19. Voltamperograma obtenido por reducción directa con adsorción durante 300 s de 1 mg/L de Cd(II) con el electrodo de pasta modificado PC-14 en reguladora Britton-Robinson pH 4.

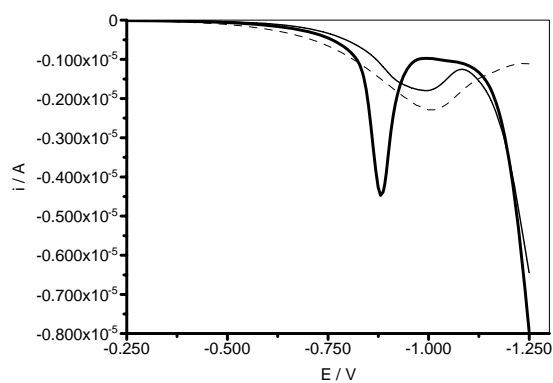


Figura V.20. Superposición de los voltamperogramas obtenidos por reducción directa y con adsorción durante 300 s de 1 mg/L de Cd(II) con el electrodo de pasta modificado PC-14 en reguladora Britton-Robinson pH 4.

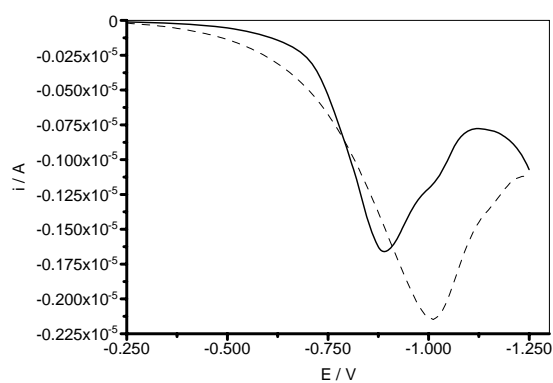


Figura V.21. Voltamperograma obtenido por reducción directa de 1 mg/L de Pb(II) con el electrodo de pasta modificado PC-14 en reguladora Britton-Robinson pH 4.

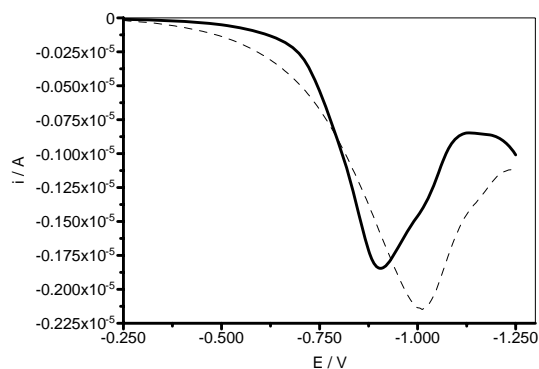


Figura V.22. Voltamperograma obtenido por reducción directa con adsorción durante 300 s de 1 mg/L de Pb(II) con el electrodo de pasta modificado PC-14 en reguladora Britton-Robinson pH 4.

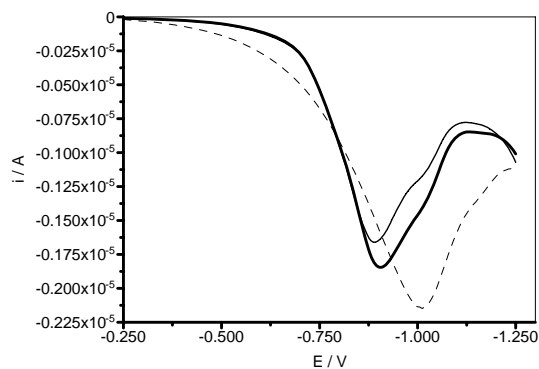


Figura V.23. Superposición de los voltamperogramas obtenidos por reducción directa y con adsorción durante 300 s de 1 mg/L de Pb(II) con el electrodo de pasta modificado PC-14 en reguladora Britton-Robinson pH 4.

Como era de esperarse, la sensibilidad de los picos disminuyó bastante en relación con los que se observaron en los ensayos de redisolución anódica, y en especial en el caso del Pb(II). El pico del Cd(II) se aprecia claramente definido a un potencial de -0.88 V, mientras que el pico correspondiente al Pb(II) que aparece en -0.82 V, es asimétrico y bastante ensanchado. Lógicamente, la intensidad del pico para ambos metales aumenta con el tiempo de adsorción, debido al incremento de la deposición de los cationes en la superficie del metal.

ENSAYO DE REDUCCIÓN SIMULTÁNEA DE Cd(II) Y Pb(II) CON ADSORCIÓN

Teniendo en cuenta la mayor sensibilidad de las señales tras un tiempo de adsorción de los cationes, el estudio de reducción simultánea de ambos metales se realizó bajo estas condiciones.

En las figuras V.24-27 puede observarse el registro correspondiente, y la superposición con las señales individuales de ambos cationes. Se observa un solo pico bastante ensanchado, a un potencial intermedio entre el observado para el Cd(II) y el Pb(II) en los estudios individuales, lo que demuestra que la resolución de ambos picos muy cercanos empeora respecto a lo que se observaba en los ensayos de redisolución anódica, donde si bien no había una definición completa, al menos se apreciaban dos picos, o un pico y un hombro, generalmente el del Pb(II). Aquí los picos aparecen solapados en una sola señal ensanchada y de menor intensidad.

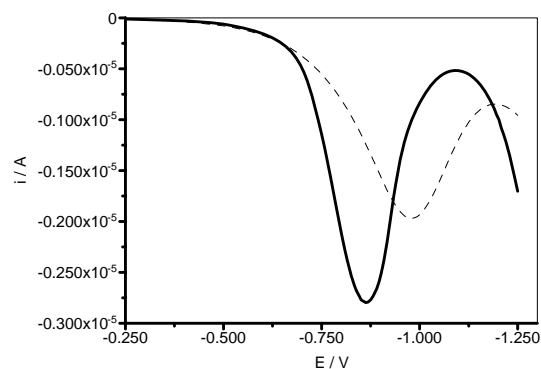


Figura V.24. Voltamperograma obtenido por reducción con adsorción durante 300 s de 1 mg/L de Cd(II) y Pb(II) con el electrodo de pasta modificado PC-8 en reguladora Britton-Robinson pH 4.

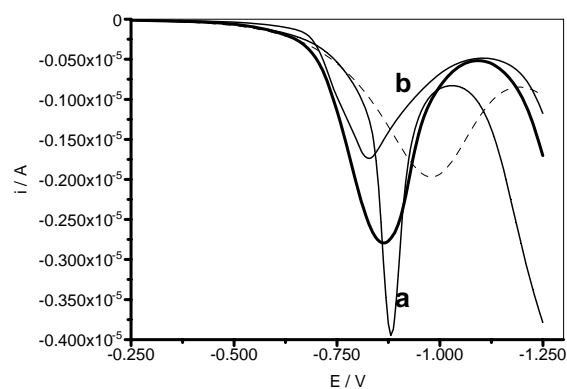


Figura V.25. Voltamperograma obtenido por reducción con adsorción durante 300 s de 1 mg/L de Cd(II) y Pb(II) con el electrodo de pasta modificado PC-8 en reguladora Britton-Robinson pH 4 con la superposición de las señales individuales de cada catión (a: Cd(II); b: Pb(II)).

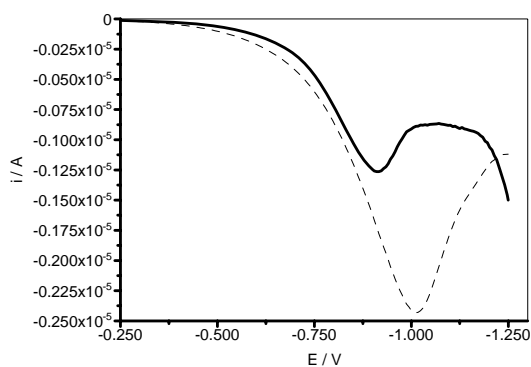


Figura V.26. Voltamperograma obtenido por reducción con adsorción durante 300 s de 1 mg/L de Cd(II) y Pb(II) con el electrodo de pasta modificado PC-14 en reguladora Britton-Robinson pH 4.

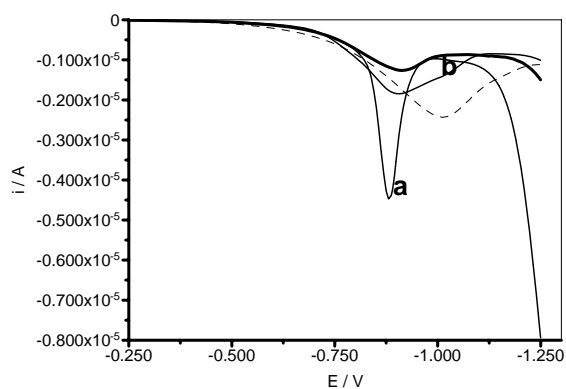


Figura V.27. Voltamperograma obtenido por reducción con adsorción durante 300 s de 1 mg/L de Cd(II) y Pb(II) con el electrodo de pasta modificado PC-14 en reguladora Britton-Robinson pH 4 con la superposición de las señales individuales de cada catión (a: Cd(II); b: Pb(II)).

Estos resultados nos llevaron a concluir que la reducción directa con o sin adsorción no sería un buen método para lograr algún tipo de selectividad entre estos dos cationes, y que por el contrario, la pérdida apreciable de la sensibilidad respecto a la redisolución anódica era una desventaja importante para el futuro desarrollo de un sensor de Cd(II) con estas pasta de carbono modificadas con 1-furoiltioureas.

ENSAYO DE REDISOLUCIÓN ANÓDICA SIMULTÁNEA DE Cd(II) Y Pb(II)

Para este estudio se utilizaron las pastas de carbono PC-1 y PC-8, teniendo en cuenta la sensibilidad de los picos observadas en los estudios previos con redisolución anódica para estos cationes, y además, debido al comportamiento algo diferente cuando se hacía el barrido de redisolución anódica simultáneo en presencia de varios cationes. El potencial de deposición fue de -1.10 V, y el barrido se realizó entre -1.10 y -0.30 V. En primer lugar, se efectuaron varios barridos en oxidación para comprobar la bondad de la línea base. Tras esto, se adicionó en la celda 1 mg/L de Cd(II) y de Pb(II) y se efectuó la redisolución anódica, teniendo así, de nuevo, las señales correspondientes a estos dos iones (figuras V.28-29). Para ambas pastas se observan dos picos, no del todo resueltos, pero con diferente relación de intensidad entre ellos. Mientras para la pasta PC-1, el pico de mayor intensidad es el del Cd(II) (potencial del pico de -0.83 V), para la pasta PC-8, ocurre lo contrario, siendo el pico más intenso el correspondiente al Pb(II) (potencial del pico de -0.65 V). El siguiente paso consistió en hacer los mismos barridos para cada pasta pero añadiendo en la celda una relación 1:2 de cada catión; es decir, en un primer ensayo se adicionaron 2 mg/L de Cd(II) y 1 mg/L de Pb(II), y en el segundo se invirtió la proporción. El efecto resultó el esperado para las

dos pastas, cuando se comparan los nuevos registros con los registros anteriores en los que la cantidad de cada catión era la misma (figuras V. 30-33).

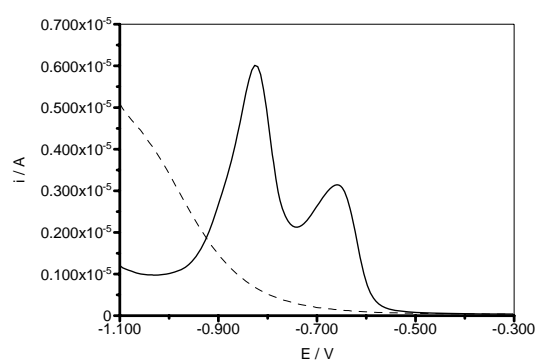


Figura V.28. Voltamperograma obtenido con el electrodo de pasta modificado PC-1 por redisolución anódica para 1 mg/L de Cd(II) y Pb(II) en reguladora Britton-Robinson pH 4.

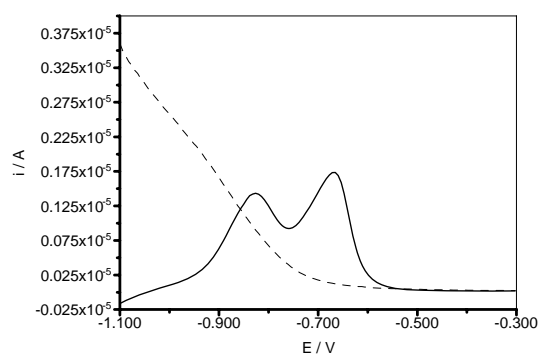


Figura V.29. Voltamperograma obtenido con el electrodo de pasta modificado PC-8 por redisolución anódica para 1 mg/L de Cd(II) y Pb(II) en reguladora Britton-Robinson pH 4.

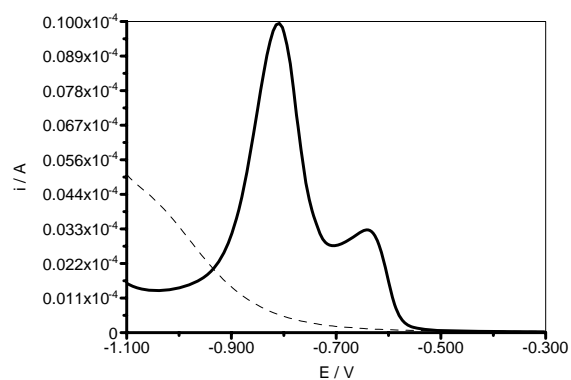


Figura V.30. Voltamperograma obtenido con el electrodo de pasta modificado PC-1 por redisolución anódica para 2 mg/L de Cd(II) y 1 mg/L de Pb(II) en reguladora Britton-Robinson pH 4.

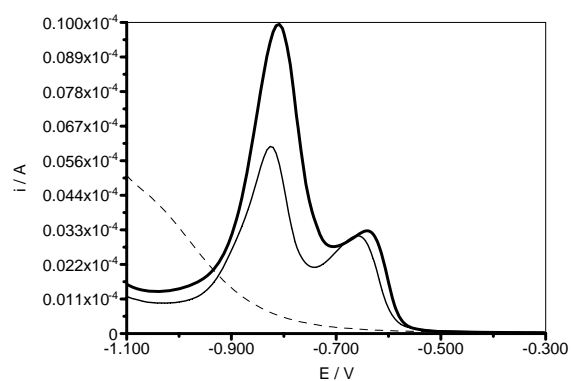


Figura V.31. Superposición de los voltamperogramas de las figuras V.28 y V.30, obtenidos con el electrodo de pasta modificado PC-1.

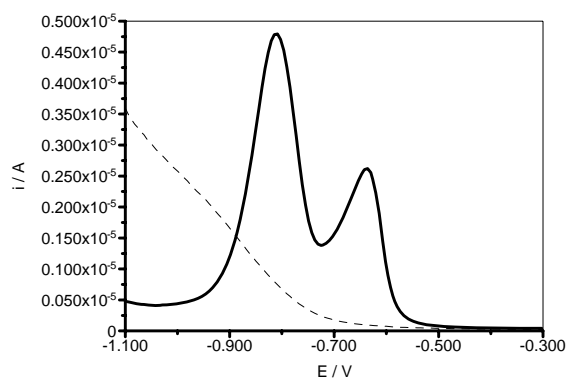


Figura V.32. Voltamperograma obtenido con el electrodo de pasta modificado PC-8 por redisolución anódica para 2 mg/L de Cd(II) y 1 mg/L de Pb(II) en reguladora Britton-Robinson pH 4.

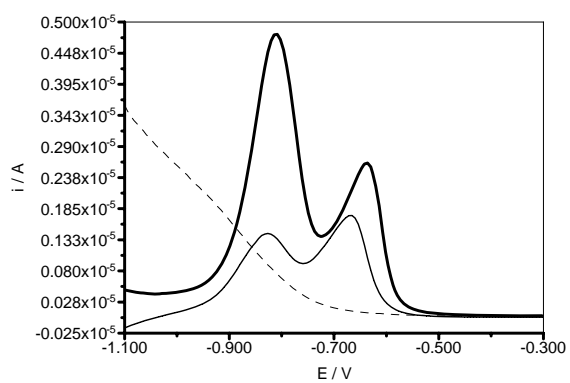


Figura V.33. Superposición de los voltamperogramas de las figuras V.29 y V.32, obtenidos con el electrodo de pasta modificado PC-8.

Así vemos que para el electrodo modificado PC-1, al aumentar la concentración del Cd(II) respecto a la del Pb(II), la diferencia de intensidad del pico del Cd(II) respecto a la del Pb(II) observada en el barrido con proporciones iguales de los dos cationes se hace mayor (aunque no rigurosamente el doble), mientras que cuando la concentración del Pb(II) es la que dobla a la del Cd(II) en la celda, los picos de ambos cationes muestran intensidades similares, aunque ligeramente superior la del Pb(II). De esta manera, se pudo comprobar de manera inequívoca que la asignación de los picos para cada catión había sido la correcta. Para la pasta modificada PC-8 se observan relaciones de intensidades de los dos picos contrarias a las observadas para PC-1, pero el efecto del doble de la cantidad de uno de los cationes sobre el registro es similar (figuras V.32-35). En ambos casos, cuando está presente el doble de la cantidad de uno de los cationes los valores de potencial de los picos del registro con proporciones equimolares se corren hacia valores más negativos.

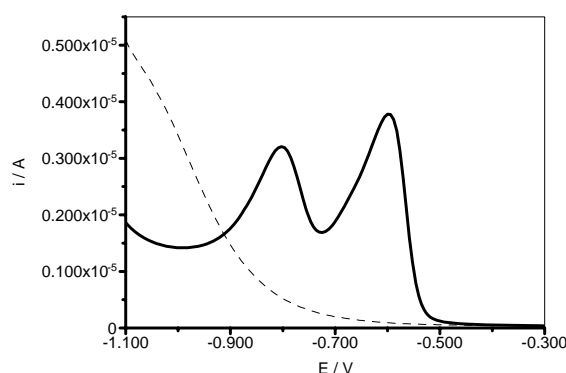


Figura V.34. Voltamperograma obtenido con el electrodo de pasta modificado PC-1 por redisolución anódica para 1 mg/L de Cd(II) y 2 mg/L de Pb(II) en reguladora Britton-Robinson pH 4.

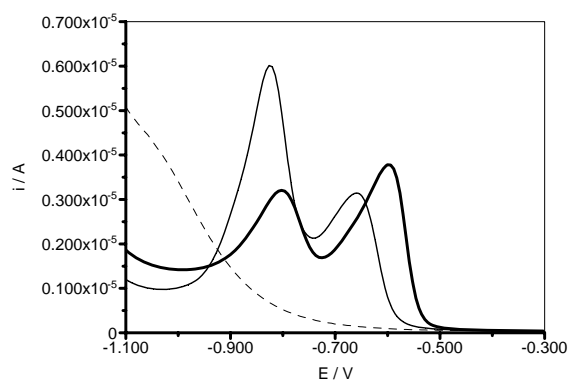


Figura V.35. Superposición de los voltamperogramas de las figuras V.28 y V.34, obtenidos con el electrodo de pasta modificado PC-1.

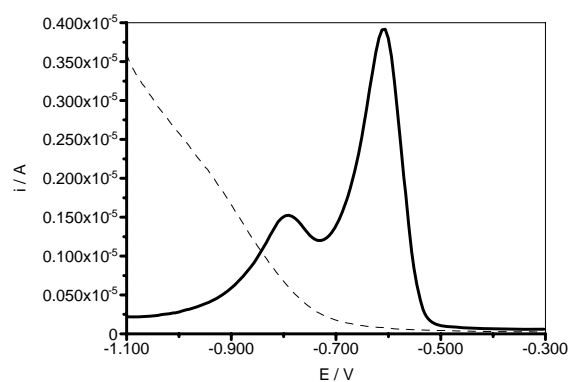


Figura V.36. Voltamperograma obtenido con el electrodo de pasta modificado PC-8 por redisolución anódica para 1 mg/L de Cd(II) y 2 mg/L de Pb(II) en reguladora Britton-Robinson pH 4.

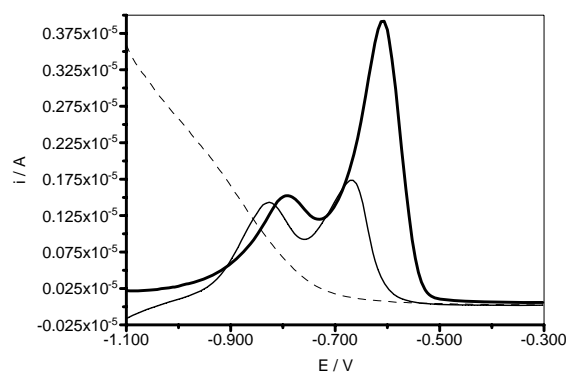


Figura V.37. Superposición de los voltamperogramas de las figuras V.29 y V.36, obtenidos con el electrodo de pasta modificado PC-8.

Estas experiencias demostraban, por tanto, que la presencia simultánea de los dos iones en las concentraciones empleadas y con las condiciones de redisolución anódica utilizadas implicaba efectos interferentes entre las señales proporcionadas por cada uno de ellos. Teniendo en cuenta esto, y con la perspectiva de desarrollar sensores amperométricos para Cd(II) o Pb(II), en futuras pruebas sería interesante evaluar en qué medida se producirían tales interferencias en otras condiciones de medida (por ejemplo, al disminuir el tiempo de preconcentración sobre la superficie del electrodo o disminuir las concentraciones de estos iones metálicos). Según los resultados obtenidos parece lógico presuponer que los efectos serán diferentes en función de las relaciones de concentración entre las especies y también que éstos pueden quedar atenuados utilizando tiempos menores en la primera etapa de la redisolución anódica.

Teniendo en cuenta estos aspectos, y al hecho de que en nuestro trabajo anterior hemos estudiado los complejos de las 1-furoiltiureas con CdCl_2 decidimos centrarnos en el estudio del Cd(II) como analito, y escoger para los ensayos encaminados al desarrollo de un sensor de este catión aquellas pastas modificadas de ambas series que mostraron una mayor sensibilidad frente a este ion metálico en los estudios previos. Estas fueron: PC-1, PC-8, PC-12, PC-13 y PC-14.

Como primera parte de esta segunda etapa de nuestras investigaciones decidimos realizar experiencias en voltamperometría cíclica con estas pastas modificadas para determinar su capacidad así como su comportamiento frente al Cd(II) . La finalidad fue la de investigar la naturaleza de las reacciones redox que presuntamente suceden sobre la superficie del electrodo, a tenor de los resultados obtenidos en la pruebas de redisolución anódica realizadas hasta el momento.

ESTUDIOS DE VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA (CV)

La investigación abarcó el análisis de la señal obtenida para los electrodos modificados con los ligandos de las dos series, incluyendo estudios de la señal base para establecer parámetros de comportamiento (como la capacidad observada y el rango de electroactividad) del sistema modificado, y estudios de la respuesta frente a Cd(II) , con el fin de investigar la naturaleza de la reacción del analito sobre estos dispositivos; en todos los casos las velocidades de barrido se variaron entre 10 y 500 mV/s.

En cuanto a la respuesta frente al electrolito fondo, las pruebas se realizaron en medio Britton-Robinson a pH 4. Por lo que respecta a las capacidades observadas, éstas fueron calculadas mediante la expresión $C_{obs}=i/v$, donde i es la densidad de corriente anódica y catódica media (en valor absoluto) y v es la velocidad de barrido [231]. A la hora de aplicar la expresión anterior, no se emplearon todos los puntos intensidad/potencial del voltamperograma cíclico, sino que se eliminaron las zonas del registro en las que las intensidades faradaicas debidas a las descargas del fondo tenían un peso mucho mayor que las intensidades capacitivas de la doble capa.

En la tabla V.1 se muestran los valores de las capacidades observadas para algunas pastas modificadas de las dos series a una velocidad de barrido de 100 mV/s, así como el valor para la pasta no modificada informado previamente [134].

Tabla V.1. Valores de las capacidades observadas para algunas de las pastas modificadas con 1-furoiltioureas y sin modificar, calculados a una velocidad de barrido de 100 mV/s.

Pasta de carbono (PC)	C_{obs} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
PC-1	2.8
PC-2	49.1
PC-5	1.8
PC-8	3.8
PC-13	2.9
PC-9	8.6
PC-10	19.9
PC-12	12.4
PC-19	9.5
no modificada	496.0 [134]

En general, se obtuvieron valores bajos para todos los electrodos modificados, mucho más que aquellos obtenidos por el grupo de "Instrumentación y Ciencias Ambientales" del departamento de Química Analítica de la Universidad de Cádiz, en estudios anteriores para la pasta no modificada con electrodos de las mismas dimensiones. El alto porcentaje de modificante utilizado (20% en todos los casos) y la no homogeneidad del material pueden estar en el origen de este hecho.

Cabe destacar el alto valor con respecto a las otras pastas modificadas de la PC-2; en la figura V.38 se muestra el voltamperograma cíclico para esta pasta. Como puede observarse, presenta una señal aún en ausencia de todo analito, tal y como quedó descrito en los ensayos previos. Este comportamiento hace que sea poco apropiada para el análisis de los metales, aunque resulta interesante desde el punto de vista teórico como comportamiento característico de este modificante. El comportamiento de esta pasta resulta muy próximo al de un sistema reversible, tanto por la proximidad de los picos anódicos y catódicos, como por su intensidad de pico similar, con una relación i_{pc}/i_{pa} próxima a la unidad. Dado que el material se encuentra incorporado en el electrodo es lógico no encontrar fenómenos de adsorción. Como ya se ha mencionado previamente la señal de este modificante puede provenir del grupo $-\text{NO}_2$; en general los compuestos orgánicos con este grupo funcional (como los nitrofenoles) presentan buena respuesta electroquímica, y un comportamiento muy influenciado por la adsorción del reactivo, no observable en este caso por el hecho antes mencionado de su incorporación dentro del electrodo.

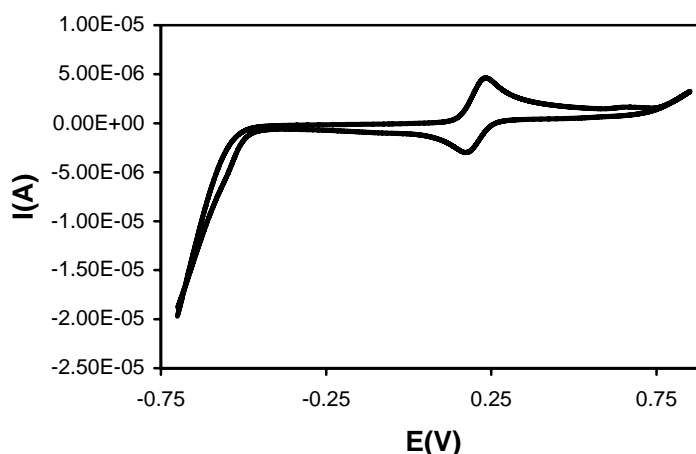


Figura V.38. Voltamperograma cíclico correspondiente al electrodo de pasta de carbono modificado PC-2 obtenido a 100 mV/s.

Pueden apreciarse pequeñas diferencias entre las señales base para las dos series de modificantes; los voltamperogramas cíclicos de las pastas modificadas con los ligandos de la Serie 1 muestran en general una menor corriente residual, y unas ramas anódica y catódica más simétricas. Estas apreciaciones concuerdan con los datos de C_{obs} , mayores para las pastas modificadas con los derivados de la 1-furoiltiourea de la Serie 2 (ver la tabla V.1). El rango útil de potenciales cuando se utilizan los compuestos 3-monosustituídos es más amplio comparado con el que se obtiene cuando se emplean los derivados 3,3-disustituídos en la zona anódica, positiva o de oxidación, mientras que no difieren significativamente en la zona catódica, negativa o de reducción. Las figuras V.39 y V.40 muestran los resultados obtenidos para las pastas modificadas PC-8 (Serie 1) y PC-12 (Serie 2), respectivamente; las distintas curvas representan las señales del fondo a las distintas velocidades de barrido (10, 50, 100, 200 y 500 mV/s). El aumento de velocidad provoca un

aumento de la corriente residual y una mayor distorsión de las señales; estos efectos son comunes para ambas series.

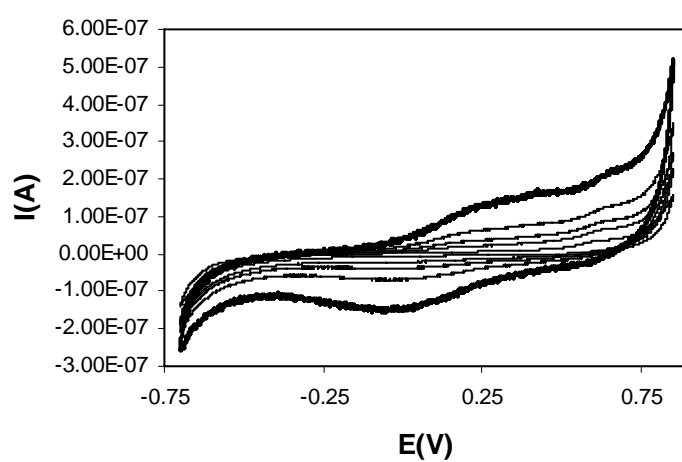


Figura V.39. Voltamperogramas cíclicos correspondientes al electrodo de pasta de carbono modificado PC-8 obtenidos en el rango 10-500 mV/s.

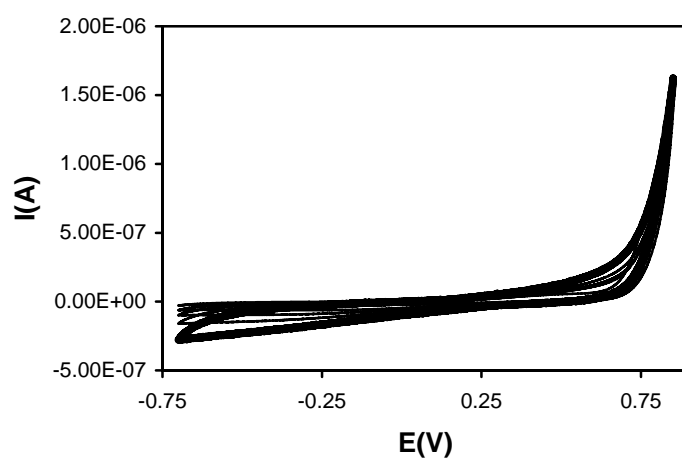


Figura V.40. Voltamperogramas cíclicos correspondientes al electrodo de pasta de carbono modificado PC-12 obtenidos en el rango 10-500 mV/s.

La figura V.41 ilustra los barridos a 100 mV/s de las dos pastas, con el fin de observar más claramente las diferencias entre ambas que se han comentado.

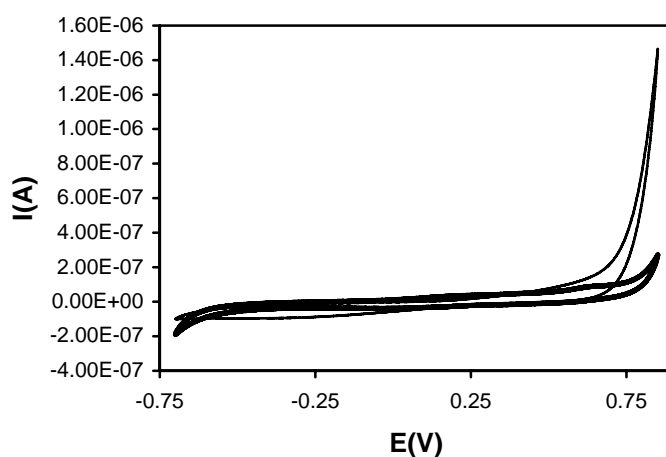


Figura V.41. Voltamperogramas cíclicos correspondientes a los electrodos de pasta de carbono modificados PC-8 (trazado más oscuro) y PC-12 obtenidos a 100 mV/s.

En cuanto al comportamiento en presencia de $\text{Cd}(\text{II})$, las figuras V.42 y V.43 muestran los voltamperogramas cíclicos a distintas velocidades de barrido para las pastas PC-8 y PC-12, como ejemplos representativos de las Series 1 y 2 respectivamente. El comportamiento es muy similar en los dos casos, y responde fundamentalmente a un mecanismo de adsorción con débil adsorción del producto [232,20,91]. El barrido catódico da lugar a la forma oxidada del cadmio, que se deposita sobre el electrodo. Esta deposición favorece el proceso de oxidación y por tanto la intensidad de esta señal, pero no así la de reducción. Al aumentar la velocidad de barrido la contribución del material que difunde es pequeña comparada con la adsorción; dado que se adsorbe el producto de la reducción, en

las proximidades del electrodo debe existir en disolución una cierta cantidad de especie reducida, lo que favorece el aumento de la señal de oxidación, pero limita la de reducción al existir una cierta cantidad del producto de esta reacción.

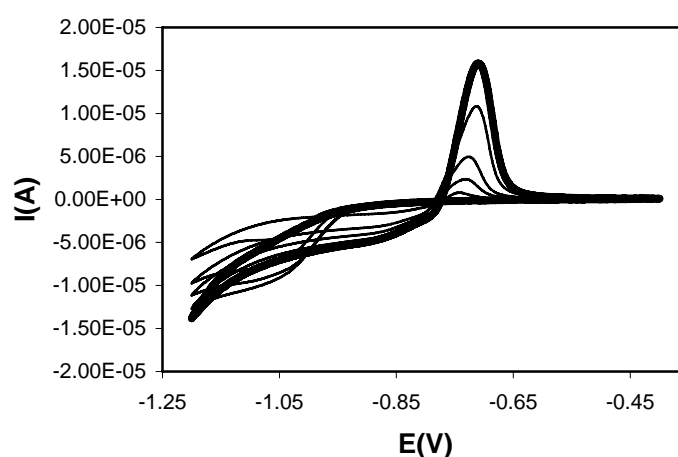


Figura V.42. Voltamperogramas cíclicos obtenidos con el electrodo de pasta de carbono modificado PC-8 en el rango 10-500 mV/s para 20 mg/L de Cd(II) en reguladora Britton-Robinson pH 4. El trazado más oscuro corresponde al voltamperograma obtenido a 500 mV/s.

La primera conclusión, por tanto, es confirmar que el proceso de redisolución anódica debe mostrarse como el más adecuado, al estar favorecida la preconcentración del material después de una reducción previa. El pico anódico se comporta según un esquema típico de producto débilmente adsorbido; al aumentar la velocidad de barrido el potencial de pico se desplaza a valores más positivos, y la intensidad se ve incrementada. A velocidades altas, el

proceso de adsorción predomina sobre el de difusión, por lo que el aumento de la señal debido a la adsorción del producto es más evidente en la señal anódica; además, la oxidación del producto adsorbido necesita potenciales más positivos cuando predomina este fenómeno.

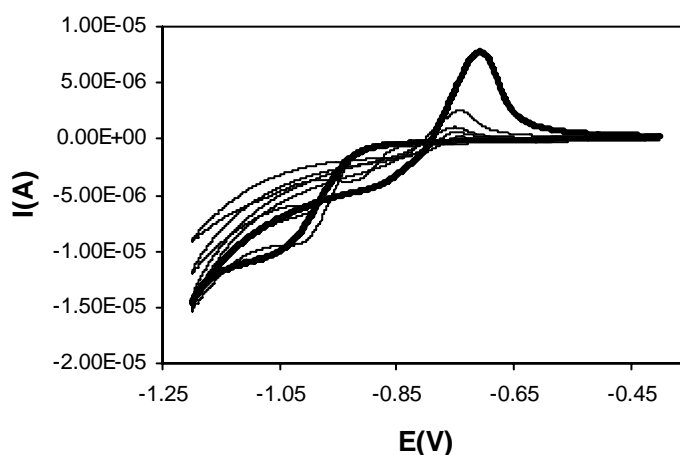


Figura V.43. Voltamperogramas cíclicos obtenidos con el electrodo de pasta de carbono modificado PC-12 en el rango 10-500 mV/s para 20 mg/L de Cd(II) en reguladora Britton-Robinson pH 4. El trazado más oscuro corresponde al voltamperograma obtenido a 500 mV/s.

Por otra parte, el pico catódico no sigue completamente la secuencia de un producto débilmente adsorbido, ya que cabría esperar una disminución de la intensidad y un desplazamiento hacia valores más positivos; la presencia de producto adsorbido, y por tanto su mayor concentración en las proximidades del electrodo, deberían causar una disminución de la señal evidente aunque de pequeña magnitud. Sin embargo, este comportamiento sólo se observa a altas velocidades de barrido.

Para explicar estos fenómenos se propone la siguiente naturaleza de reacción. Dado que en la pasta se emplea un modificante con capacidad de retener en la superficie del electrodo el reactivo de la reacción de reducción (Cd(II) en nuestro caso) podemos asumir un doble proceso de adsorción débil, tanto del reactivo de la reacción de reducción como del producto (cadmio metálico) de esa misma reacción. Según la teoría [232], la adsorción débil de reactivo implica un aumento de la intensidad de pico catódico y un desplazamiento de sus potenciales de pico a valores más negativos. El aumento de la velocidad de barrido implica una mayor aportación del fenómeno de adsorción del reactivo, y un aumento de su señal. Este es el efecto que se observa para ambas pastas al ir aumentando la velocidad de barrido sobre la intensidad de pico catódico. Cuando la velocidad es demasiado alta predomina el efecto de la adsorción del producto sobre la señal anódica; la señal baja en intensidad por los motivos antes expuestos y el potencial se desplaza a valores más positivos. En cuanto a la señal anódica, siempre predomina el efecto de la adsorción del producto, aumentando la intensidad de pico y desplazando los potenciales de pico a valores más positivos al aumentar la velocidad de barrido.

Estos efectos son tal y como se han descrito en la pasta PC-8; para esta pasta la variación de la intensidad de pico con $v^{1/2}$ sigue una relación perfectamente lineal en la zona en la que predomina la adsorción de reactivo (señal catódica, $r^2= 0.995$) y en la que predomina la adsorción de producto (señal anódica, $r^2= 0.996$). Para esta pasta predomina claramente el efecto de la adsorción de producto, puesto que la relación i_{pa}/i_{pc} es siempre superior a 1, y se incrementa con la velocidad de barrido.

La pasta PC-12 no muestra un efecto tan predominante de la adsorción de producto. La variación de la intensidad de pico con $v^{1/2}$ nunca sigue una relación lineal. El pico catódico disminuye para los valores más altos de velocidad de barrido (como corresponde a la adsorción del producto) pero la relación i_{pa}/i_{pc} es inferior a 1 incluso para la velocidad de barrido más baja, y aunque se incrementa con la velocidad de barrido, mantiene valores próximos a la unidad en un rango de velocidades de barrido, tal y como cabría esperar por el efecto de la adsorción de reactivo.

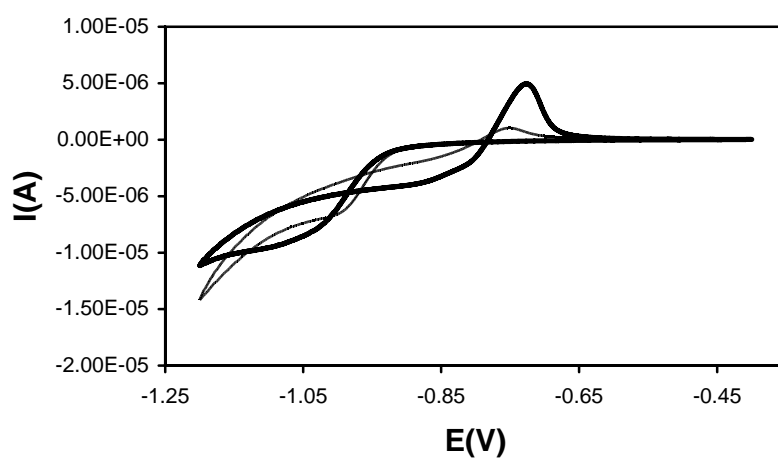


Figura V.44. Voltamperogramas cíclicos obtenidos a 100 mV/s con los electrodos de pasta de carbono modificados PC-8 (trazado más oscuro) y PC-12 para 20 mg/L de Cd(II) en reguladora Britton-Robinson pH 4.

De estos estudios cabe concluir que estos electrodos presentan un buen comportamiento en cuanto a línea base. En la determinación de Cd(II) la adsorción tiene un

papel muy importante, destacando la débil adsorción del producto que da lugar a señales de oxidación de mayor intensidad que las de reducción, lo que concuerda con los buenos resultados obtenidos con la técnica DPASV. En la figura V.44 se muestran los voltamperogramas cíclicos para las dos pastas en presencia de Cd(II) a una velocidad de barrido de 100 mV/s. Se comprueba que la pasta modificada con el ligando de la Serie 1 (PC-8) presenta una mayor sensibilidad, hecho que quedará confirmado en los estudios posteriores de calibración y cálculo del límite de detección.

CORRELACIÓN ENTRE LOS ESPECTROS RAMAN DE LOS COMPLEJOS DE LAS 1-FUROILTIOUREAS CON CdCl₂ Y LA DPASV DE Cd(II) SOBRE EL ELECTRODO DE PASTA DE CARBONO MODIFICADO CON ESTOS LIGANDOS [233]

Como vimos anteriormente, la mayoría de los derivados de la 1-furoiltiourea (excepto 3,7,16 y 17) se probaron como modificantes de la pasta de carbono para la preconcentración y la determinación de Cd(II) por DPASV. Como hemos hecho en los capítulos anteriores, correlacionamos ahora los resultados electroanalíticos (la dependencia entre el incremento de los sitios activos de las pastas de carbono modificadas con cada ligando y la adsorción de Cd(II) sobre las mismas) con aquellos cambios que se observan en los espectros Raman de estos ligandos tras la complejación con CdCl₂ en medio neutro (etanol), y el rendimiento químico de los complejos obtenidos.

Estructura de los ligandos

De los estudios estructurales por difracción de rayos X que vimos en el Capítulo III para estos compuestos, así como de los que aparecen en la literatura [127,173] podemos generalizar que en las 1-furoiltioureas de la Serie 1 los ángulos diedros en el fragmento –CO-NH-CS-NH- están cercanos a 0° en una estructura fija de tipo *E,Z* en la cual los grupos –CO y –CS están en la conformación “S”, altamente estabilizada por un puente de hidrógeno intramolecular entre el protón N₃-H y el oxígeno carbonílico [127,173,175]. Para los compuestos de la Serie 2 el ángulo diedro del núcleo –CO-NH-CS-NH- puede ser distinto de 0° de modo que los compuestos adoptan generalmente una conformación torcida (con un mayor peso del factor estérico de los grupos sustituyentes sobre la reactividad de los ligandos) en la cual los grupos –CO y –CS apuntan en direcciones prácticamente opuestas. Sin embargo, para compuestos de este tipo se han informado conformaciones de tipo *Z,Z*, en la cual estos grupos están en un arreglo de tipo “U” [127].

Estabilidad de los complejos formados

En la tabla V.2 aparecen los rendimientos químicos obtenidos para los complejos y las frecuencias de la banda Raman (Tioureido IV) utilizada como indicador de la formación de los mismos. Como vimos en el Capítulo IV, el análisis de los espectros Raman se realizó fundamentalmente para comprobar el efecto de la coordinación sobre esta banda en el complejo metálico en la región entre los 685-795 cm⁻¹.

Para todos los complejos formados con los ligandos de la Serie 1 (excepto con el ligando 8, que presenta gran impedimento estérico, y no pudo ser aislado) existe una clara

disminución promedio de esta banda en aproximadamente 13 cm^{-1} . En el caso de los complejos con los ligandos de la Serie 2 el valor de la frecuencia $\nu(\text{CS})$ se afecta menos tras la coordinación, en cerca de 6 cm^{-1} . La mitad de los compuestos de esta serie (9,11 y 12) no rindieron el complejo esperado. Para el compuesto 10 se pudo aislar el complejo, pero el cambio en la banda Tioureido en el complejo con CdCl_2 fue de apenas 1 cm^{-1} . Al parecer, los complejos con los ligandos de esta serie se forman con dificultad por razones estéricas (conformación estructural de los ligandos, unido al hecho de que los sustituyentes en 9,10,11 y 12 presentan al menos un anillo aromático, a diferencia de su homólogos de serie 18 y 19 que sí pudieron aislarse, aunque con bajos rendimientos) que pueden afectar no sólo la interacción Cd(II)-S (más débil), sino también el proceso de cristalización en el estado sólido.

Este comportamiento es también consistente con los rendimientos químicos que se obtuvieron de los complejos con ambas familias de derivados. Aunque el rendimiento químico obtenido durante el proceso de síntesis de los complejos puede afectarse por determinadas características del ligando (impedimentos estéricos de los sustituyentes, solubilidad en el medio, entre otros), es un factor que puede tenerse en cuenta como indicador de la fortaleza de los complejos que se forman, que en rigor, sólo puede ser inequívocamente establecida mediante la determinación de las constantes de estabilidad. Así vemos que los mayores rendimientos se obtienen para los complejos formados con los ligandos de la Serie 1. De hecho, como ya mencionamos, muchos de los complejos con los ligandos de la Serie 2 no pudieron aislarse, lo que pudiera interpretarse como una consecuencia de la baja estabilidad de los mismos.

Tabla V.2. CPEs modificados con los ligandos de las Series 1 y 2: rendimiento químico de los complejos con CdCl_2 ; decremento de la banda Tioureido IV tras la complejación y picos observados tras la DPASV de 1 mg/L de Cd(II) [233].

No.	Rdto. (%)	Banda IV ($\nu(\text{C}=\text{S})$) (cm^{-1})	$\Delta(\nu(\text{C}=\text{S}))$, tras la complejación	(I_p) (μA), DPASV de 1 mg/L de Cd(II)	(E_p) (V), DPASV de 1 mg/L de Cd(II)
1 (PC-1)		743		15.6	-0.77
C1	81	726	17		
2 (PC-2)		760		68.8	-0.77
C2	95	747	13		
4 (PC-4)		748		21.3	-0.78
C4	44	737	11		
5 (PC-5)		796		3.7	-0.80
C5	86	791	5		
6 (PC-6)		744		10.2	-0.76
C6	77	728	16		
8 (PC-8)				44.1	-0.76
C8			No precipita		
13 (PC-13)		750		23.0	-0.77
C13	71	737	13		
14 (PC-14)		749		29.9	-0.79
C14	69	736	13		
15 (PC-15)		759		5.2	-0.79
C15	47	750	9		
9 (PC-9)				0.9	-0.79
C9			No precipita		
10 (PC-10)		709		0.1	-0.77
C10	55	708	1		
11 (PC-11)				10.1	-0.77
C11			No precipita		
12 (PC-12)				9.9	-0.77
C12			No precipita		
18 (PC-18)		693		No se observa pico	
C18	39	686	7		
19 (PC-19)		699		0.3	-0.77
C19	48	693	6		

Podríamos decir entonces que tomando en cuenta ambos criterios cualitativos, el del decremento de la frecuencia Raman de la banda Tioureido IV del ligando tras la coordinación con la sal de Cd(II), y el del rendimiento químico que se obtiene de los mismos, los complejos formados con los derivados 3-monosustituídos de la 1-furoiltiurea (Serie 1) son más fuertes.

Respuesta electroquímica

Como vimos al inicio de este capítulo, con el objetivo de indagar en las características generales del electrodo de pasta de carbono modificado con las 1-furoiltiureas sintetizadas, se examinó la respuesta electroquímica de la pasta de carbono modificada con todos estos ligandos (excepto 3,7,16 y 17) tras la exposición a una disolución acuosa de iones Cd(II).

En el proceso de preconcentración, el paso determinante de la velocidad para los procesos reversibles es casi siempre la difusión del analito hacia los sitios activos localizados en el modificante del electrodo de pasta de carbono (los grupos $>C=S$ de las 1-furoiltiureas) durante la acumulación, y de estos sitios hacia la parte conductora del electrodo para la transferencia de carga (paso de detección). Según esto, la mejor sensibilidad y los límites de detección más bajos se deben alcanzar con aquellos electrodos modificados que contengan la mayor cantidad y disponibilidad de sitios activos, de modo que puedan ser más accesibles al analito en un menor tiempo. Considerando que los ligandos de las dos series estudiadas presentan diferente estructura y distintos grupos sustituyentes de naturaleza variada alrededor del principal centro nucleofílico (el grupo tioureido), eran de esperarse diferencias en términos de sensibilidad (adsorción de los iones Cd(II)) para las distintas pastas de carbono modificadas con estos compuestos.

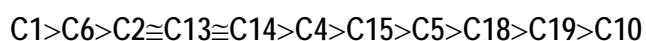
La preconcentración de los cationes Cd(II) en los electrodos modificados se realizó aplicando un potencial de deposición de -1.0 V. Como se observa en los datos de la tabla V.2, la oxidación de los iones Cd(II) ocurre a un potencial promedio de -0.77 V. Este valor varía ligeramente para cada pasta, siendo el potencial de pico más negativo para la PC-5, con -0.80 V. De los valores de intensidad del pico para cada pasta se observa que cada modificante exhibe diferente capacidad de sitios activos, ya que se produjeron corrientes de pico diferentes en los voltamperogramas de impulso diferencial registrados con el mismo tiempo de deposición. El orden de adsorción de los cationes Cd(II) es el siguiente:

PC-2>PC-8>PC-14>PC-13>PC-4>PC-1>PC-6≅PC-11≅PC-12>PC-15>PC-5>PC-9≅PC-19≅PC-18

Las variaciones en la corriente de pico se deben en lo fundamental a la cantidad de iones Cd(II) preconcentrados en la superficie de cada electrodo de pasta de carbono modificado. Las 1-furoiltioureas actúan (presumiblemente a través del grupo -C=S) como sitios activos de preconcentración de los cationes. En todos los casos, los voltamperogramas presentaron una forma semejante, con corrientes de equilibrio diferentes registradas para la misma concentración de Cd(II), por lo que se puede suponer que el proceso de interacción entre los cationes y los ligandos es similar, incluyendo la posibilidad de que los iones metálicos se asocien al ligando sólo a través del grupo tioureido. Se asume que la preconcentración ocurre a través de la formación de un complejo mediante una reacción de intercambio en la superficie del electrodo, sin transferencia de carga a través de la interfase electrodo/ disolución. Aunque la elucidación del mecanismo de reacción por medios electroquímicos es muy difícil.

La preconcentración es más efectiva en los electrodos modificados con los ligandos de la Serie 1 (especialmente con los ligandos 2,8,13 y 14), que presentan las señales voltamperométricas más intensas. Aunque los compuestos de la Serie 1 exhiben un mayor carácter de doble enlace C=S (mayores valores de la frecuencia Raman $\nu(\text{CS})$, ver tabla V.2), con un carácter nucleofílico del átomo de azufre presumiblemente menor que sus análogos 3,3-disustituídos de la Serie 2, al parecer el factor estérico determina la formación y la estabilidad del complejo que se forma. Estos resultados sugieren que la formación del complejo superficial (sensibilidad) no se favorece con los ligandos de esta última serie (excepto para los compuestos 11 y 12) por este motivo.

De esta manera, mediante el empleo de los datos que se obtienen de los voltamperogramas, es posible estimar también la estabilidad de los complejos de CdCl_2 con estos ligandos. Estos resultados coinciden con aquellos que se observaron y describieron en el Capítulo IV en relación con los espectros Raman, puesto que los cambios en la frecuencia de la banda Tioureido IV son mayores (se forman complejos más fuertes) en los complejos que se forman con los derivados-3-monosustituídos. La frecuencia Raman $\nu(\text{CS})$ en los complejos decrece en el siguiente orden:



Los complejos formados con los ligandos 2,13 y 14 están entre los que exhiben un mayor decremento de la frecuencia Raman (13 cm^{-1} en promedio). Desafortunadamente, no se pudo aislar el complejo con el ligando 8. De los derivados de la Serie 1, el compuesto 15 presenta la peor combinación en cuanto a respuesta electroquímica, disminución de la

frecuencia de la banda Tioureido IV y rendimiento químico del complejo ($5.2 \mu\text{A}$, 9 cm^{-1} y 47% , respectivamente, ver tabla V.2). Al parecer, el grupo ciclohexilo en este compuesto produce un impedimento estérico similar al que presentan los ligandos 3,3-disustituídos. Por otra parte, el complejo de CdCl_2 con el ligando 5 muestra un decremento de la frecuencia Raman $\nu(\text{CS})$ similar al que se observa en los complejos formados con los ligandos de la Serie 2 (tabla V.2), y también el mayor valor de frecuencia de la banda. Parece ser que el puente de hidrógeno entre el protón $\text{N}_1\text{-H}$ y el nitrógeno piridínico presente en este compuesto [168] aumenta la electronegatividad del N_1 , inhibiendo la resonancia tioamídica a través del fragmento $-\text{CO-N}_1\text{H-CS}-$, lo que favorece la retención de una mayor densidad electrónica en el doble enlace C=S [212]. Sin embargo, el rendimiento del complejo que se obtiene es elevado, por lo que no se descarta que la coordinación en este complejo sea distinta a la que presentan los restantes ligandos de la serie.

Respecto a los ligandos de la Serie 2 se observa, por ejemplo, que aunque los compuestos 18 y 19 presentan decrementos de la banda Raman Tioureido IV y rendimientos químicos de los complejos formados similares, el electrodo modificado con el compuesto 18 no da señal electroquímica (ausencia de pico). En este hecho pueden haber influido las dificultades de tipo físico que se presentaron durante la incorporación del ligando 18 a la pasta de carbono. Su mala adhesión al electrodo de trabajo producía el desprendimiento de la pasta durante el proceso de medición. La naturaleza alifática de los sustituyentes en los ligandos 18,19 y 15 puede ser la razón por la cual las pastas modificadas con estos tres compuestos presentan un comportamiento muy parecido en cuanto al rendimiento químico de sus complejos con CdCl_2 y al decremento de la banda Tioureido IV en los mismos. No se pudieron aislar los complejos con los ligandos 9,11 y 12 por lo que sus respuestas

electroquímicas no pueden correlacionarse con los espectros Raman, al igual que con el caso del ligando 8 de la Serie 1. Según los resultados electroquímicos (valor de la corriente de pico), podrían formarse complejos de CdCl_2 fuertes con los ligandos 8,11 y 12. Como se mencionó en los capítulos II y IV, las mezclas reaccionantes de los ligandos 8,9,11 y 12 con CdCl_2 en etanol no forman precipitado, aunque las disoluciones se enturbian, lo que sugiere una baja estabilidad en el estado sólido de los correspondientes complejos [221]. Este comportamiento puede ser atribuible a la presencia de sustituyentes muy voluminosos.

Al parecer los complejos permanecen en disolución, debido a que estos sustituyentes (3-*p*-tetradecilfenil, 3,3-difenil, 3-etil-3-fenil y 3-bencil-3-fenil) impiden la formación de los cristales. De tal forma, en los compuestos 3,3-disustituídos, los impedimentos estéricos reducen en algunos casos la fortaleza o estabilidad del complejo que se forma (complejos C10, C18 y C19) o impiden una buena cristalización de los mismos (C11 y C12). En C9, inciden probablemente los dos factores.

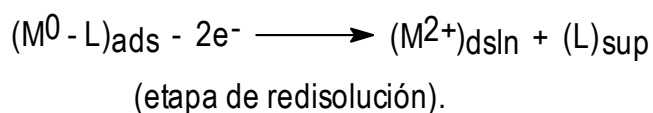
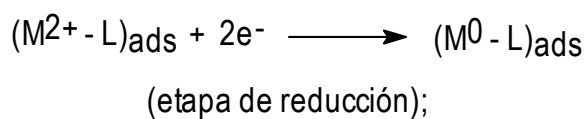
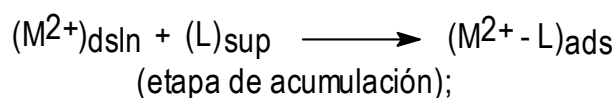
Las informaciones generales que se desprenden de este estudio son muy importantes en la búsqueda de una sensibilidad y una selectividad adecuadas tanto en el paso de la preconcentración como en el de la determinación voltamperométrica de Cd(II) y otros iones de metales pesados. Por ejemplo, el hecho de que las 1-furoiltiureas-3,3-disustituídas aparentemente formen un complejo más débil con Cd(II) (aunque con este tipo de compuestos pudiera facilitarse la formación de quelatos) puede ser ventajoso si se emplea adecuadamente para minimizar las posibles interferencias de otros iones de metales de transición en la determinación del Cd(II) .

DETERMINACIÓN VOLTAMPEROMÉTRICA DE Cd(II) MEDIANTE DPASV SOBRE LOS CPEs MODIFICADOS CON 1-FUROIL-3-(P-TETRADECILFENIL)-TIOUREA (PC-8) Y 1-FUROIL-3-BENCIL-3-FENILTIOUREA (PC-12)

Una vez llevados a cabo los ensayos previos, se procede a ampliarlos con la pasta modificada de cada serie (PC-8 de la Serie 1 y PC-12 de la Serie 2) que mejores perspectivas ofrecieron en la determinación de Cd(II) mediante voltamperometría de redisolución anódica de impulso diferencial, para llegar a un mejor conocimiento de los electrodos de pasta de carbono desarrollados con estos modificantes. Así, se realiza un estudio dirigido a establecer las variables electroquímicas, instrumentales y del medio óptimas para la determinación del Cd(II) mediante esta técnica, así como la reproducibilidad y sensibilidad del método.

Comportamiento voltamperométrico de Cd(II) sobre los CPEs modificados PC-8 y PC-12

El funcionamiento de estos dos electrodos se basa en la preconcentración del Cd(II) desde la disolución acuosa hasta la superficie de los electrodos modificados mediante la formación de complejos de diferente fortaleza con el modificante. Los compuestos 8 y 12 actúan como ligandos (L) y el ion metálico (Cd(II)) es el átomo central. De esta manera, la concentración de Cd(II) en la superficie es mucho mayor que la correspondiente al electrodo no modificado, con un marcado incremento de la sensibilidad. El Cd(II) acumulado se redujo a un potencial de -1.0 y el producto se oxidó entonces durante la etapa de redisolución. El mecanismo puede describirse de la siguiente forma [107]:



La determinación del Cd(II) en disolución acuosa se llevó a cabo mediante DPASV y los voltamperogramas para ambos electrodos modificados se muestran en la figuras V.45 y V.46. Se observan dos picos bien definidos, con una mayor corriente de pico comparada con el del electrodo sin modificar.

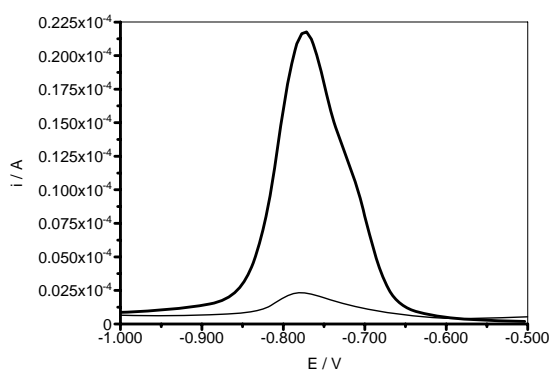


Figura V.45. Voltamperograma obtenido con el electrodo de pasta modificado PC-8 por redisolución anódica para 1 mg/L de Cd(II) en reguladora Britton-Robinson pH 4. El trazado más fino corresponde al electrodo de pasta no modificado.

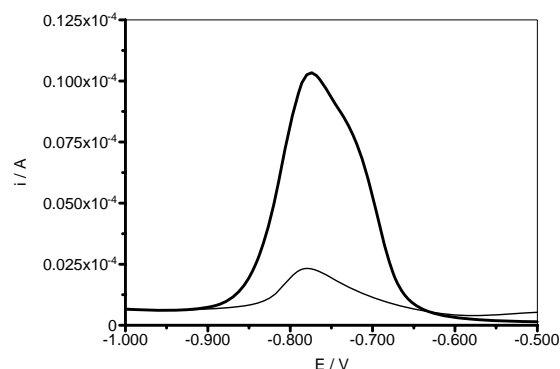


Figura V.46. Voltamperograma obtenido con el electrodo de pasta modificado PC-12 por redisolución anódica para 1 mg/L de Cd(II) en reguladora Britton-Robinson pH 4. El trazado más fino corresponde al electrodo de pasta no modificado.

Efecto del pH y del electrolito soporte (reguladora)

Se investigó la influencia del pH sobre la determinación. A medida que se incrementó el pH de 2 a 8, la corriente de pico aumenta al principio hasta alcanzar su máximo valor a pH 4. El continuo incremento del pH por encima de este valor conduce a una disminución significativa de la corriente de pico, así como a la deformación del mismo. Esto se debe a dos factores fundamentales: a la hidrólisis del Cd(II) a pH básico, y a que las 1-furoiltioureas pueden disolverse lentamente en disoluciones básicas debido a la acidez de su protón N₁-H, y de esta manera, pierden su capacidad para la complejación.

Por otra parte, se estudió el efecto de un electrolito distinto sobre la determinación. Se usó el buffer de pH 4 ácido acético/acetato de sodio. No se observaron diferencias

significativas respecto a la determinación con la reguladora Britton/Robinson, aunque la corriente de pico disminuyó ligeramente. Así, se escogió la reguladora Britton/Robinson pH 4 como electrolito soporte de la determinación.

Efecto de la composición de la pasta de carbono

El empleo de las 1-furoiltiureas como modificantes químicos del electrodo de pasta de carbono puede incrementar la sensibilidad de la determinación, debido a la complejación con el Cd(II). La cantidad de la 1-furoiltiurea puede afectar el comportamiento electroquímico de este ion metálico pesado en el electrodo. El pico de corriente de la redisolución se incrementa con el aumento de la cantidad de modificador debido a que la concentración de la 1-furoiltiurea correspondiente sobre la superficie del electrodo es mayor (figura V.47).

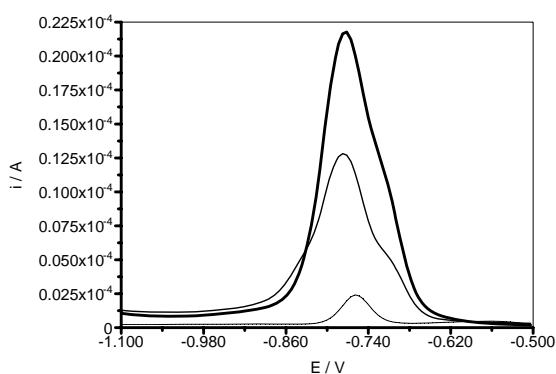


Figura V.47. Voltamperogramas obtenidos con el electrodo de pasta modificado PC-8 por redisolución anódica para 1 mg/L de Cd(II) en reguladora Britton-Robinson pH 4, con diferente porcentaje del ligando en la pasta (5,10 y 20%): la corriente de pico se incrementa con el aumento de la cantidad de ligando en la pasta.

Por este motivo, cuando la cantidad de ligando alcanza determinada relación en peso en la pasta de carbono (1-furoiltiourea/grafito: 20% en peso) modificada, la corriente de pico alcanza un valor máximo. El incremento continuo de la cantidad de modificante por encima de este valor produce un decremento de la corriente de pico, debido probablemente a la disminución de la conductividad del electrodo modificado. Por tanto, la mejor relación entre el modificante y el grafito en la pasta de carbono es 20% en peso. En la literatura, se describen proporciones similares para otros derivados de tiourea [137,138].

Efecto del potencial y del tiempo de acumulación

El potencial de acumulación es un parámetro importante para las técnicas de redisolución y tiene una influencia nada despreciable sobre la sensibilidad de la determinación. El efecto del potencial de acumulación sobre la corriente de pico de la redisolución del Cd(II) se muestra en la figura V.48. Los desplazamientos negativos del potencial del electrodo mejoraron la reducción del Cd(II) e incrementaron la corriente de pico. Sin embargo, la corriente de pico varía poco cuando los potenciales de acumulación son más negativos que -1.0 V. Al mismo tiempo, otros iones metálicos pueden reducirse a estos potenciales e interferir la determinación del Cd(II). Por esta razón, se escogió -1.0 V, como potencial de acumulación, que por demás es el potencial con el que se alcanzó una mayor sensibilidad.

De manera análoga, el tiempo de acumulación influye aparentemente en la determinación del Cd(II). La cantidad de Cd(II) reducido sobre la superficie del electrodo modificado aumentó con el incremento del tiempo de acumulación en el rango 0-10 min, lo

que se tradujo en un incremento de la corriente de pico de la redisolución. Con el aumento adicional del tiempo de acumulación, la corriente de pico alcanzó una meseta debido a que se cubrieron completamente los puntos o sitios activos sobre la superficie del electrodo modificado con los iones Cd(II) reducidos. Teniendo en cuenta tanto la sensibilidad como la eficiencia de la determinación, se decidió utilizar un tiempo de acumulación de 5 min.

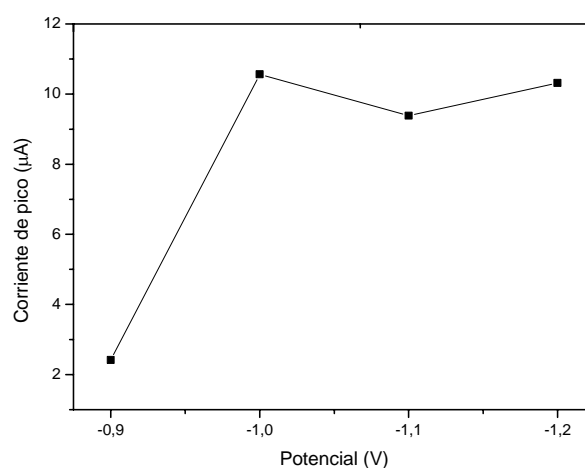


Figura V.48. Efecto del potencial de acumulación sobre la corriente de pico de redisolución de 0.5 mg/L de Cd(II) en reguladora Britton-Robinson pH 4 con el electrodo de pasta modificado PC-8.

Efecto de la amplitud y de la velocidad del barrido

Para mejorar aún más la sensibilidad de la determinación del Cd(II) , se estudió la influencia de estos dos parámetros instrumentales de la DPASV sobre las mediciones. Se varió la amplitud del impulso en el rango 25-150 mV. Los resultados mostraron que la

corriente de pico de redisolución del Cd(II) aumentó con el incremento de la amplitud del impulso diferencial y se mantuvo casi constante cuando la amplitud del impulso fue superior a los 100 mV (figura V.49). Sin embargo, el aumento de la amplitud del impulso produce siempre un aumento de la anchura del pico, y por tanto una disminución de la resolución, lo cual constituye un efecto indeseable. Además, se observa que los potenciales de pico se desplazan hacia valores más negativos al aumentar la amplitud del impulso, lo que debe ser tenido en cuenta dada la proximidad de la descarga del fondo. Todos estos efectos coinciden con lo descrito en la bibliografía [91]; en este trabajo se escogió 100 mV como amplitud del impulso como un compromiso entre un valor máximo de intensidad y una resolución adecuada de la determinación.

La velocidad del barrido puede tener también influencia en la determinación del Cd(II) por DPASV y se hizo el estudio en el rango 6-50 mV/s. La corriente del pico se incrementó con el aumento de la velocidad de barrido (figura V.50), aunque a partir de los 20 mV/s el incremento fue relativamente pequeño. Sin embargo, la forma del pico de la redisolución se volvió menos simétrica cuando la velocidad de barrido fue mayor de 20 mV/s. Por este motivo se utilizó 20 mV/s como velocidad de barrido en la determinación.

Otro parámetro importante de la DPASV es la duración del impulso, el cual se escoge sobre la base de la diferencia entre la corriente de carga y la corriente faradaica en los procesos del electrodo. Aunque por lo general una mayor duración del impulso produce una disminución de la corriente de carga y una mejor forma del pico de redisolución, una duración del impulso excesivamente larga, produjo una caída apreciable de la corriente del pico y una

pérdida de la sensibilidad. En este trabajo la duración del impulso se fijó en 60 ms para todos los estudios realizados.

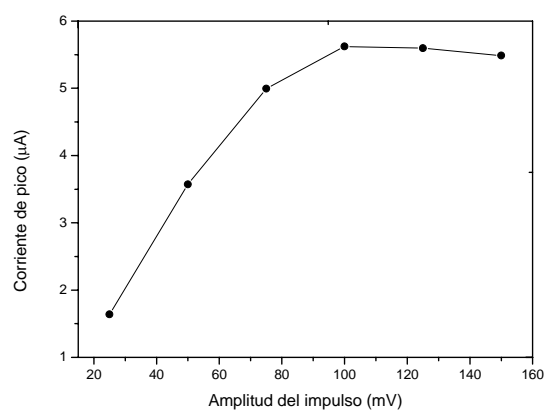


Figura V.49. Influencia de la variación de la amplitud del impulso sobre la corriente de pico de redisolución de 0.5 mg/L de Cd(II) en reguladora Britton-Robinson pH 4 con el electrodo de pasta modificado PC-8.

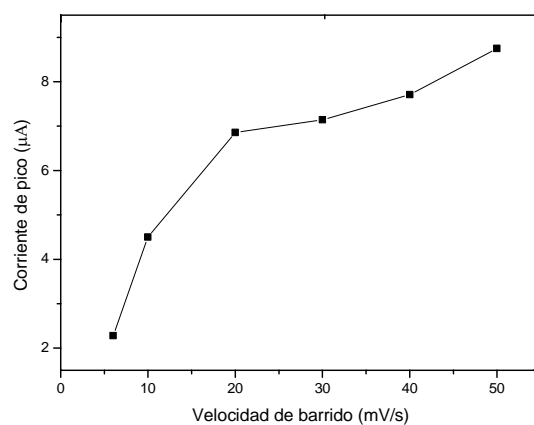


Figura V.50. Influencia de la velocidad de barrido sobre la corriente de pico de redisolución de 0.5 mg/L de Cd(II) en reguladora Britton-Robinson pH 4 con el electrodo de pasta modificado PC-8.

Curva de calibración, límite de detección y precisión

La sensibilidad inherente del método de determinación se ilustra mediante las curvas de calibración obtenidas a partir de los voltamperogramas de DPASV registrados a diferentes concentraciones de Cd(II) para ambos electrodos modificados PC-8 y PC-12 (figuras V.51 y V.52), y bajo las condiciones de trabajo óptimas descritas anteriormente.

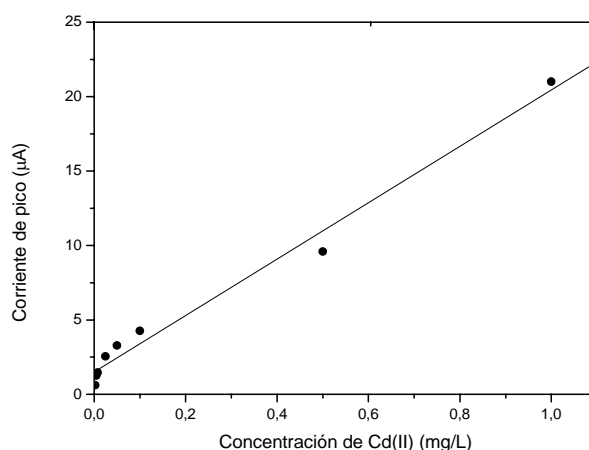


Figura V.51. Recta de calibrado de Cd(II) en reguladora Britton-Robinson pH 4 con el electrodo de pasta modificado PC-8 para el rango de concentraciones 0.0025-1 mg/L.

Los resultados muestran que la corriente de pico de redisolución anódica tiene una relación lineal con la concentración de Cd(II). Para el electrodo modificado PC-8 se observa una curva de calibrado influenciada por la saturación de la superficie del electrodo, de forma que en dependencia de los rangos se obtendrían relaciones lineales determinadas por diferentes ecuaciones de regresión. En el caso del electrodo modificado PC-12 la curva se

ajusta a una recta en todo el rango estudiado (0.01-0.1 mg/L) con un coeficiente de correlación de 0.993. La recta de calibrado es $I_p(\mu A) = 0.13 + 18.80 \cdot [Cd(II)](mg/L)$.

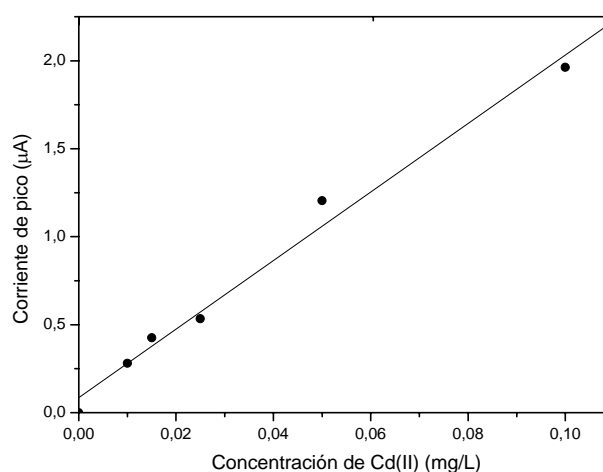


Figura V.52. Recta de calibrado de Cd(II) en reguladora Britton-Robinson pH 4 con el electrodo de pasta modificado PC-12 para el rango de concentraciones 0.01-0,1 mg/L.

Para el cálculo del límite de detección de ambos electrodos se han tomado los puntos de la curva de calibrado que se acercan más a los límites inferiores:

(0.0010-0.0075; $I_p(\mu A) = 0.20 + 168.33 \cdot [Cd(II)](mg/L)$, $r = 0.999$ para PC-8)

(0.01-0.05; $I_p(\mu A) = 0.07 + 22.80 \cdot [Cd(II)](mg/L)$, $r = 0.999$ para PC-12).

Los límites de detección obtenidos para ambos electrodos modificados fueron: $6 \cdot 10^{-5}$ y $3 \cdot 10^{-3}$ mg/L, respectivamente. El criterio adoptado para el cálculo del límite de detección fue

considerar éste como la concentración del analito que proporciona una señal electroquímica igual a la señal del blanco más tres veces la desviación estándar del blanco [230].

$$LDD = y_B + 3s_B$$

Los términos “ y_B ” y “ s_B ” se obtienen a partir de la recta de regresión convencional utilizada para la calibración. La ordenada en el origen “ a ” calculada con dicha recta se emplea como estimación de y_B . Mientras, la desviación estándar del blanco s_B se identifica con el parámetro estadístico “ $s_{y/x}$ ”. En la práctica electroquímica no suele existir señal del blanco, y por tanto, no es posible calcular una desviación estándar del mismo; por este motivo resulta adecuado el uso del citado parámetro, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - y'_i)^2}{n - 2}}$$

donde y_i representa las señales instrumentales que se han obtenido experimentalmente, mientras que y'_i son los puntos sobre la recta de regresión calculada. El término “ $n-2$ ” representa los grados de libertad, ya que para representar una recta se necesitan dos puntos.

Los resultados obtenidos para el límite de detección con estos electrodos modificados con ligandos de ambas series indican que las 1-furoiltioureas-3-monosustituidas presentan mayor sensibilidad hacia el Cd(II), hecho que concuerda con los resultados obtenidos para los complejos con CdCl₂ y que se han discutido previamente [233].

Por otra parte, se efectuaron 7 mediciones de 0.5 mg/L de Cd(II) en diferentes electrodos modificados con ambas pastas, con una desviación estándar relativa similar, siempre inferior al 3.9%. Estos resultados indican que los electrodos de pasta de carbono modificados con los ligandos 8 y 12 tienen una buena reproducibilidad.

Efectos de otros iones

Se investigaron las interferencias de los siguientes iones de metales pesados sobre la determinación del Cd(II): Zn(II), Pb(II), Cu(II), Hg(II) y Ag(I).

Los resultados mostraron que los iones Zn(II), Hg(II) y Ag(I) no interfieren en la determinación. Sin embargo, el Cu(II), y en especial el Pb(II), interfieren significativamente provocando una disminución apreciable de la corriente del pico de redisolución de Cd(II), así como un ensanchamiento y pérdida de simetría de la señal. Esto es debido a que estos iones metálicos compiten con Cd(II) en la formación de complejos con las 1-furoiltiureas, dificultando la acumulación del Cd(II) y la formación de su complejo en la superficie del electrodo; así mismo hay que tener en cuenta el efecto de la formación de compuestos intermetálicos con el cobre, tal y como se ha descrito anteriormente.

En principio los iones que interfieren en la señal del Cd(II) son los que cabría esperar en base a las características de las señales electroquímicas del Pb(II) y del Cu(II). El primero de ellos presenta un potencial de pico muy próximo al del Cd(II), de forma que no es posible obtener dos señales independientes. En cuanto al cobre, como hemos comentado antes, da

lugar a la formación de compuestos intermetálicos con varios metales, entre ellos el Cd(II); la formación de estas especies suele dar lugar a una disminución de la señal de Cd(II), e incluso a su distorsión.

Es llamativo que este hecho no se produzca en presencia del ion Hg(II), que como ya vimos en el capítulo IV, forma complejos más estables con los derivados de la 1-furoiltiourea que los de Cd(II), en correspondencia con su mayor carácter de metal blando.

CONCLUSIONES

Los electrodos de pasta de carbono modificados con 1-furoiltioureas proporcionan respuestas en redisolución anódica bien definidas y de intensidades apreciables para los iones aislados Cd(II), Pb(II) y Cu(II), en especial con los derivados 3-monosustituídos.

De todos los metales de los que se obtiene respuesta aquel que presenta mejores características en cuanto a sensibilidad y simetría de la señal es el Cd(II), y por ello se le realiza un estudio electroanalítico más completo.

Cuando se encuentran presentes varios iones metálicos simultáneamente, las señales de redisolución electroquímica se ven alteradas respecto a los iones aislados, lo que indica la existencia de interacciones mutuas.

La técnica de reducción directa no ofrece ventajas en cuanto a sensibilidad y selectividad de la señal del Cd(II) comparada con la técnica de redisolución anódica.

Los estudios de voltamperometría cíclica (CV) confirman las buenas características de la señal base para el electrodo de pasta de carbono modificado con las 1-furoiltiureas de ambas series. Sin embargo, los datos de capacidad observada y rango de electroactividad indican que el comportamiento de los derivados 3-monosustituídos es ligeramente más favorable.

Los estudios de voltamperometría cíclica y de redisolución anódica muestran que la pasta modificada con la 1-furoil-3-*o*-nitrofeniltiurea (2) tiene señal electroquímica propia debida probablemente al grupo $-\text{NO}_2$, lo que dificulta su aplicación a la determinación de metales.

La existencia de adsorción sobre el electrodo de pasta modificado queda confirmada en los estudios de CV realizados en presencia de Cd(II). La adsorción se atribuye tanto al Cd(II) como a su forma reducida, aunque la adsorción del cadmio metálico predomina, lo que produce una mayor sensibilidad de la señal durante el barrido de oxidación. Estos resultados coinciden con el hecho de que la técnica de redisolución anódica haya sido la más favorable.

La respuesta obtenida para Cd(II) en CV confirma que los modificantes de la Serie 1 ofrecen mayor sensibilidad en la determinación de este ion.

La correlación de los espectros Raman de los complejos de las 1-furoiltioureas con CdCl_2 y los estudios de voltamperometría de redisolución anódica de impulso diferencial (DPASV) del Cd(II) con el electrodo de pasta de carbono modificado con estos ligandos se muestra como un procedimiento adecuado para estimar la fortaleza de estos compuestos de coordinación.

De los estudios de DPASV realizados con los derivados de la 1-furoiltiourea de ambas series para la determinación de Cd(II) se concluye que las pastas modificadas con los ligandos 3-monosustituídos ofrecen mejor respuesta electroquímica en cuanto a sensibilidad y límite de detección.

El estudio de las variables electroanalíticas en DPASV para la determinación de Cd(II) establece como procedimiento más adecuado la utilización de la reguladora Britton-Robinson pH 4, un porcentaje de modificante en la pasta de carbono del 20%, un potencial de acumulación de -1.0 V durante 300 s, una amplitud de impulso de 100 mV durante 60 ms y un tiempo de repetición del impulso de 600 ms con una velocidad de barrido de 20 mV/s.

Quedan abiertas perspectivas interesantes para continuar el estudio de las posibilidades de aplicación de las 1-furoiltiureas en sensores electroquímicos como, por ejemplo, la utilización de pastas que contengan más de uno de estos modificantes y el empleo de estos compuestos en materiales Sonogel-Carbono.

Conclusiones principales

CONCLUSIONES PRINCIPALES

I. Se sintetizaron diecinueve 1-furoiltiureas (trece 3-monosustituidas y seis 3,3-disustituidas) para ser utilizadas como ionóforos de metales en el desarrollo de nuevos electrodos selectivos de iones. De ellas, diez compuestos no aparecen descritos en la literatura. Para todas se aportan los datos de punto de fusión, R_f (benceno/cloroformo) y (cloroformo saturado en agua), IR (Nujol), Raman, RMN- ^1H y RMN- ^{13}C en dimetilsulfóxido.

II. La comparación entre los espectros IR y Raman proporciona un procedimiento adecuado para asignar el estiramiento $\nu(\text{C}=\text{S})$ en el complejo espectro vibracional de estos derivados de tiourea.

III. En las 1-furoiltiureas 3,3-disustituidas, sin protón $\text{N}_3\text{-H}$ para formar puente de hidrógeno intramolecular con el grupo carbonilo, los sitios dadores ($\text{C}=\text{O}$ y $\text{C}=\text{S}$) adoptan una conformación en "S" torcida, apuntando en direcciones opuestas. No obstante, la mayor flexibilidad de estas moléculas permite adoptar la conformación "U", con la posible formación de quelatos de elevada estabilidad que se traduce en un tiempo de vida corto de los electrodos en los cuales se emplean como ionóforos.

IV. Según los datos de IR y Raman, la banda Tioureido IV en las 1-furoiltiureas 3-monosustituidas aparece a frecuencias mayores comparadas con las de sus análogas 3,3-

disustuidas, lo que indica un mayor carácter nucleofílico del átomo de azufre tiocarbonílico en éstos últimos derivados.

V. Los espectros de RMN-¹H de los compuestos 1-furoil-3-(p-cianofenil)-tiourea (**3**) y 1-furoil-3-(m-trifluorometilfenil)-tiourea (**4**) y de RMN-¹³C del compuesto 1-furoil-3-(2-piridil)-tiourea (**5**) en disolución, presentan un comportamiento inusual respecto al resto de los compuestos 3-monosustituídos. La 1-furoil-3-(2-piridil)-tiourea presenta dos conformaciones a 21 °C, que colapsan a 80°C en una estructura que es común para el resto de la serie. Al parecer los grupos electroaceptores fuertes como -CF₃ y -CN favorecen una estructura distinta, sin puente de hidrógeno intramolecular.

VI. Se resolvieron y refinaron las estructuras cristalinas de los siguientes compuestos: 1-furoil-3-(3-trifluorometilfenil)-tiourea (**4**), 1-furoil-3-(α-naftil)-tiourea (**7**), 1-furoil-3-etil-3-feniltiourea (**11**), 1-furoil-3-furfuriltiourea (**14**), 1-furoil-3-(2-hidroxietil)-tiourea (**16**) y 1-furoil-3-piperidiniltiourea (**19**).

VII. Según los datos cristalinos, los compuestos : 1-furoil-3-(3-trifluorometilfenil)-tiourea, 1-furoil-3-(α-naftil)-tiourea, 1-furoil-3-etil-3-feniltiourea, 1-furoil-3-furfuriltiourea, 1-furoil-3-(2-hidroxietil)-tiourea y 1-furoil-3-piperidiniltiourea presentan una conformación "S" de los grupos C=O y C=S (en el plano o torcida), la cual excluye la formación de quelatos que puede favorecer el envenenamiento de los electrodos durante su aplicación como ionóforos en electrodos selectivos de iones. En los compuestos 1-furoil-3-(3-trifluorometilfenil)-tiourea, 1-

furoil-3-(α -naftil)-tiourea, 1-furoil-3-furfuriltiourea, 1-furoil-3-(2-hidroxietil)-tiourea y 1-furoil-3-piperidiniltiourea esta conformación está favorecida por puentes de hidrógeno intramoleculares.

VIII. La distancia del enlace C=S estimada mediante los datos de las estructuras cristalinas resueltas no correlaciona en todos los caso con el carácter nucleofílico observado para el átomo de azufre en estos ligandos según la frecuencia Raman de la vibración $\nu(\text{CS})$ (banda tioureido IV).

IX. Las 1-furoiltioureas 3-monosustituidas y 3,3-disustituidas estudiadas se comportan como ligandos para formar complejos con CdCl_2 y HgCl_2 . Estos ligandos son moléculas neutras con sitios ácidos y básicos en su estructura que favorecen su interacción tanto con el catión como con el anión de la sal para estabilizar el complejo que se forma.

X. Se sintetizaron y caracterizaron doce compuestos de coordinación de CdCl_2 y catorce de HgCl_2 con 1-furoiltioureas en medio neutro. Todos son compuestos nuevos, de los que se informa por primera vez.

XI. De acuerdo con los espectros IR y Raman la interacción metal-ligando más fuerte se produce en los complejos con HgCl_2 , debido a un acoplamiento óptimo de las respectivas blanduras de las especies ácidas y básicas involucradas.

XII. La estabilidad térmica relativamente baja de los complejos de HgCl_2 , comparada con la de los que se forman con CdCl_2 se atribuye al empaquetamiento diferente en el estado sólido. Para los complejos de HgCl_2 éste se produce mediante unidades monoméricas, mientras que para los complejos con CdCl_2 ocurre probablemente mediante estructuras poliméricas.

XIII. La información estructural y de estabilidad que se obtiene de los complejos de CdCl_2 y HgCl_2 estudiados ayuda a la comprensión del comportamiento de las 1-furoiltiureas en su aplicación como ionóforos en electrodos selectivos de iones.

XIV. De todos los metales de los que se obtiene respuesta electroquímica con los electrodos de pasta de carbono modificados con 1-furoiltiureas aquel que presenta mejores características en cuanto a sensibilidad y simetría de la señal es el Cd(II) , y por ello se le realiza un estudio electroanalítico más completo.

XV. Cuando se encuentran presentes varios iones metálicos simultáneamente, las señales de redisolución electroquímica se ven alteradas respecto a los iones aislados, lo que indica la existencia de interacciones mutuas.

XVI. Los estudios de voltamperometría cíclica confirman las buenas características de la señal base para el electrodo de pasta de carbono modificado con las 1-furoiltiureas de

ambas series. Sin embargo, los datos de capacidad observada y rango de electroactividad indican que el comportamiento de los derivados 3-monosustituídos es ligeramente más favorable.

XVII. La existencia de adsorción sobre el electrodo de pasta modificado queda confirmada en los estudios de voltamperometría cíclica realizados en presencia de Cd(II). La adsorción se atribuye tanto al Cd(II) como a su forma reducida, aunque la adsorción del cadmio metálico predomina, lo que produce una mayor sensibilidad de la señal durante el barrido de oxidación. Estos resultados coinciden con el hecho de que la técnica de redisolución anódica haya sido la más favorable.

XVIII. La correlación de los espectros Raman de los complejos de las 1-furoiltiureas con CdCl₂ y los estudios de voltamperometría de redisolución anódica de pulso diferencial del Cd(II) con el electrodo de pasta de carbono modificado con estos ligandos se muestra como un procedimiento adecuado para estimar la fortaleza de estos compuestos de coordinación.

XIX. De los estudios de voltamperometría de redisolución anódica de pulso diferencial realizados con los derivados de la 1-furoiltiurea de ambas series para la determinación de Cd(II) se concluye que las pastas modificadas con los ligandos 3-monosustituídos ofrecen mejor respuesta electroquímica en cuanto a sensibilidad y límite de detección, y se establece como procedimiento más adecuado de la determinación el uso de la

reguladora Britton-Robinson pH 4, un porcentaje del modificador en la pasta de carbono del 20%, un potencial de acumulación de -1.0 V durante 300 s, una amplitud de impulso de 100 mV durante 60 ms y un tiempo de repetición del impulso de 600 ms con una velocidad de barrido de 20 mV/s.

XX. Quedan abiertas expectativas prometedoras para nuevas aplicaciones electroanalíticas de los derivados de la 1-furoiltiurea.

Bibliografía

BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. Janata, *Anal. Chem.*, 64 (1992) 196.
- [2] S. Frant, *Analyst.*, 119 (1994) 2293.
- [3] C. Lockhart, en *Inclusion Compounds*, Ed. Science Publication, Oxford, 1991.
- [4] D.J. Cram, *Acc. Chem. Res.*, 11 (1978) 8.
- [5] J.M. Timko,, *J. Am. Soc.*, 99 (1977) 4207.
- [6] D.R. Smith, en *Chemistry & Industry*, 1 (1994) 14.
- [7] C.J. Pedersen, *J.Am.Chem.Soc.*, 89 (1967) 2459.
- [8] H.A. Lardy, D. Jhonson, W.C. McMurray, *Arch. Biochem. Biophys.*, 78 (1958) 857.
- [9] Z. Stefanac, W. Simon, *Chimica*, 20 (1966) 436.
- [10] G. Craggs, I. Moody, J.D.R. Thomas, A. Willcox, *Talanta*, 31 (1976) 316.
- [11] J.M. Lehn, en *Structure and Bonding*, Ed. Springer-Verlag, Berlín, 1973.
- [12] J.M. Lehn, *Pure Appl. Chem.*, 50 (1978) 871.
- [13] J.M. Lehn, *Science*, 849 (1985) 227.
- [14] J.M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 89.
- [15] P.L. Luisi, L.J. Magid, en *Biopolymers in reverse micelles as guests-host molecular systems in design and synthesis of organic molecules, based on molecular recognition*, Ed. G. van Binst Springer-Verlag, Berlín, 1986.
- [16] D.J. Cram, G.M. Lein, *Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 3657.
- [17] W.Simon, W.E. Morf, P.C. Meier, en *Structure and Bonding*, Ed. Springer-Verlag, Berlín, 1973.
- [18] W.E. Amman, P. Morf, P.C. Anker, W. Simon., *Ion Selective Electrodes Rev.*, 5 (1983) 3.

- [19] P. Delahay, en *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ed. Interscience, Nueva York, 1965.
- [20] A.J. Bard, L.R. Faulkner, en *Electrochemical Methods*, Ed. Wiley, Nueva York, 2000.
- [21] Z. Galus, en *Fundamentals of Electrochemical Analysis*, Ed. Horwood, Chichester, 1976.
- [22] P.T. Kissinger, W.R. Heineman, en *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, Ed. Dekker, Nueva York, 1996.
- [23] J. Wang, en *Analytical Electrochemistry*, Ed. Wiley, Nueva York, 2000.
- [24] K. Cammann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 516-539.
- [25] G. Guiulbault, R.A. Durst, M.S. Frant, H. Freiser, E.H. Hansen, T.S. Light, E. Pungor, G. Rechnitz, N.M. Rice, T.J. Rhom, W. Simon, J.D.D. Thomas, *Pur. Appl. Chem.*, 28 (1976) 127.
- [26] J. Janata, M. Jasowiz, *Anal. Chem.*, 66 (1994).
- [27] K. Cammann, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 216 (1966) 287.
- [28] K. Cammann, *Naturwissenschaften*, 57, (1970) 298.
- [29] K. Cammann, en *Das Arbeiten mit ionenselektiven*, Ed. Springer-Verlag, Berlin, 1977.
- [30] L. Bailey, en *Analysis with Ion-Selective Electrodes*, Ed. Heyden, Larden, 1980.
- [31] A.K. Covington, en *Ion-Selective Electrode Methodology*, Ed. CRC, Boca Ratón, 1978.
- [32] P. Buhlmann, E. Pretsch, E. Bakker, *Chem. Rev.*, 98 (1998) 1593
- [33] M. Prinitis, *Critical Review in Analytical Chemistry*, 23 (1992) 163.
- [34] S. Yamauchi, en *Chemical Sensor Technology*, Ed. Kodansha Ltd Elsevier, 1992.
- [35] T. Seiyama, en *Chemical Sensor Technology*, Ed. Kodansha Ltd Elsevier, 1988.
- [36] S. Alegret, J. Bartolí, *Buill. Soc. Cat. Cien.*, 9 (1989) 15.
- [37] C. Lockhart, *J. Chem. Soc.*, 82 (1986) 1161.
- [38] E. Casassas, S. Alegret, en *Compendi de nomenclatura de Química Analítica*. Institut d'Estudis Catalans, Barcelona, 1987.

- [39] *IUPAC Recommendation for Nomenclature of ion-selective electrodes*. Ed. Pergamon Press, Oxford, 1976.
- [40] U. Oesch., W. Simon., *Anal. Chem.*, 52 (1980) 602.
- [41] Zs. Niegreis, K. Tóth, E. Pungor, T.R. Berube, R.P. Buck, *J. Electroanal. Chem.*, 67 (1989) 269.
- [42] Ch.D. Liu, M.E. Meyerhoff, H.C. Cantor, A.R. Midgley, H.D. Goldberg, R.B. Brown, *Anal. Chem.*, 63 (1991) 1666.
- [43] P. de Beer, R.A. Sweerts, *Anal. Chim. Acta*, 219 (1999) 351.
- [44] L. Pérez, en *Curso de sensores químicos y reconocimiento molecular*, Universidad de La Habana, 1998.
- [45] R.N. Adams, *Anal. Chem.* 30 (1958) 1576.
- [46] R.N. Adams, en *Electrochemistry at Solid Electrodes*, Ed. Dekker, Nueva York, 1969.
- [47] C. Olsen, R.N. Adams, *Anal. Chim. Acta*, 22 (1960) 582.
- [48] S. Piekarski, R.N. Adams, en *Techniques of Chemistry*, Ed. Wiley, Nueva York, 1971.
- [49] C.A. Chambers, J.Q. Chambers, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 2922.
- [50] R.L. McCreery, R. Dreiling, R.N. Adams, *Brains Res.*, 73 (1974) 23.
- [51] J.C. Conti, E. Strobe, R.N. Adams, C.A. Marsden, *Life Sci.*, 23 (1978) 2705.
- [52] M. Stulikova, K. Stulik, *Chem. Listy*, 68 (1979) 800.
- [53] K. Svancara, J. Vytřas, J. Barek, J. Zima, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 31 (2001) 311.
- [54] K. Kalcher, J.M. Kauffmann, J. Wang, I. Svancara, K. Vytřas, C. Neuhold, Z. Yang, *Electroanalysis*, 7 (1995) 5.
- [55] K. Stulik, V. Pacakova, *J. Chromatog.*, 208 (1981) 269.
- [56] D.N. Armentrout, J.D. McLean, M.W. Long, *Anal. Chem.*, 51 (1979) 1039.
- [57] R.J. Rucki, A. Ross, S.A. Moros, *J. Chromatog.*, 190 (1980) 359.

- [58] R.M Wightman, E.C Paik, S. Borman, M.A. Dayton, *Anal. Chem.*, 50 (1978) 1410.
- [59] P.T. Kissinger, C. Refshauge, R. Dreiling, R.N Adams, *Anal. Lett.*, 6 (1973) 465.
- [60] R.J. Fenn, S. Siggia, D.J. Curran, *Anal. Chem.*, 50 (1978) 1067.
- [61] K. Stulik, V. Pacakova, B. Starkova, *J. Chromatog.*, 213 (1981) 41.
- [62] P.T. Kissinger, C.S. Bruntlett, K. Bratin, J.R. Rice, en *Trace Organic Analysis: A New Frontier in Analytical Chemistry*, NBS Special Publ. 519, Washington, 1979.
- [63] S.G. Weber, W.C Purdy, *Anal. Chim. Acta*, 100 (1978) 531.
- [64] K.H. Lubert, M. Schurrbusch, A. Thomas, *Anal. Chim. Acta*, 144 (1982) 123.
- [65] K. Izutsu, T. Nakamura, R. Takizuva, H. Hanava, *Anal. Chim. Acta*, 149 (1983) 147.
- [66] J. Wang, B. Greene, C. Morgan, *Anal. Chim. Acta*, 158 (1984) 15.
- [67] R.P. Baldwin, J.K. Christensen, L. Kriger, *Anal. Chem.*, 58 (1986) 1790.
- [68] J.G. Redepenning, *Trends Anal. Chem.*, 6 (1987) 18.
- [69] E. Deniz, P.K. Ghosh, J.R White, J.F. Equey, A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 5644.
- [70] J.R. White, A.J. Bard, *J. Electroanal. Chem.*, 197 (1986) 233.
- [71] C.G. Murray, R.J. Novak, D.R. Rolison, *J. Electroanal. Chem.*, 187 (1985) 205.
- [72] P. Hernández, E. Alda, L. Hernández, *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 327 (1987) 676.
- [73] L. Hernández, P. Hernández, M.H. Blanco, E. Lorenzo, *Analyst*, 113 (1988) 1719.
- [74] A. Ivaska, A. Lewenstam, R. Sara, en *Contemporary Electroanalytical Chemistry*, Ed. Plenum, Nueva York, 1990.
- [75] B.R. Shaw, K.E. Creasy, C.J. Lanczycki, J.A Sargeant, M. Tirhado, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) 869.
- [76] L. Hernández, E. González, P. Hernández, *Analyst*, 113 (1988) 1715.
- [77] P. Hernández, J. Vicente, M. González, L. Hernández, *Talanta* 37 (1990) 789.

- [78] M. Etienne, J. Bessiere, A. Walcarius, *Sens. Actuators B Chem.*, 76 (2001) 531.
- [79] G. Marino, M.F. Bergamini, Marcos F.S. Teixeira, Éder T.G. Cavaleiro, *Talanta*, 59 (2003) 1021.
- [80] W. Yantasee, Y. Lin, G.E. Fryxell, B.J. Busche, *Analytica Chimica Acta*, 502 (2004) 207.
- [81] S.B. Hočevár, I. Švancara, K. Vytrás, B. Ogorevc, *Electrochimica Acta*, 51 (2005) 706
- [82] F.B. Jr, F.J. Drug, E.C. Lima, *Spectrochim. Acta Part B: atomic Spectrosc.*, 54 (1999) 1155.
- [83] E.B. Bulska, M. Walcerz, W. Jedral, A. Hulanick, *Anal. Chim. Acta*, 357 (1997) 133.
- [84] M. del Mar Cordero Rando, *Tesis doctoral*, Universidad de Cádiz, 2001.
- [85] D. Szydlowska, M. Campàs, J.-L. Marty, M. Trojanowicz, *Sensors and Actuators B Chem.*, 113 (2006) 787.
- [86] S. Dong, X. Chen, *Reviews in Molecular Biotechnology*, 82 (2002) 303.
- [87] M.D. Rubianes, G.A. Rivas, *Electroanalysis*, 17 (2005) 73.
- [88] J. Wang, *Electroanalysis*, 17 (2005) 7.
- [89] J. Wang, B. Tian, M. Jiang, *Anal. Chem.*, 69 (1997) 1657.
- [90] J. Wang, J. Lu, D.D. Larson, K. Olsen, *Electroanalysis*, 7 (1995) 247.
- [91] A.M. Bond, en *Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry*, Ed. Dekker, 1980.
- [92] D. Schuetzle, R. Hammerle en *Fundamentals and Applications of Chemical sensors*, ACS Symposium Series 309, Ed. American Chemical Society, Washington DC, 1986.
- [93] M.J. Mesgar, B. Miguez, M. Perez, M.A. Garcia, M.I. Fernandez, M. Vidal, *J. Environ. Sci. Health*, 32 (1997) 687.
- [94] M. Patriarca, A. Menditto, B. Rossi, T.D.B. Lyon, G.S. Fell, *Microchem. J.*, 67 (2000) 351.
- [95] I.A. Darwish, D.A. Blake, *Anal. Chem.*, 74 (2002) 52.
- [96] E. Lindner, *Anal. Chem.*, 56 (1984) 1127.
- [97] M. Lerchi, E. Bakker, B. Rusteholz, W. Simon, *Anal. Chem.*, 64 (1992) 1534.

- [98] S. Kamata, K. Onoyama, *Anal. Chem.*, 63 (1991) 1295.
- [99] R.M. Harrison, en *Pollution: Causes, Effects and Control*, Ed. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1995.
- [100] M.B. McBride, en *Environmental Chemistry of Soils*, Ed. Oxford University, New York, 1994.
- [101] D. Sancho, M. Vega, L. Debán, R. Pardo, G. González, *Analyst*, 122 (1997) 727.
- [102] L. Hernandez, J.M. Melguizo, M.H. Blanco, P. Hernandez, *Analyst*, 114 (1989) 397.
- [103] R. Agraz, M.T. Sevilla, J.M. Pinilla, L. Hernandez, *Electroanalysis*, 3 (1991) 393.
- [104] C. Bing, L. Kryger, *Talanta*, 43 (1996) 153.
- [105] S.-S. Huang, Y.-D. Cheng, B.-F. Li, G.-D. Liu, *Mikrochim. Acta*, 130 (1998) 97.
- [106] K. Fanta, B. Singh Chandravanshi, *Electroanalysis*, 6 (2001) 13.
- [107] C. Hu, K. Wu, X. Dai, Shengshui Hu, *Talanta*, 60 (2003) 17-24.
- [108] K. -H. Konig, M. Schuster, G. Schneeweiss, B. Steinbrech, *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 325 (1985) 621.
- [109] P. Vest, M. Schuster, K. -H. Konig, *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 335, (1989) 759.
- [110] M. Schuster, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 342, (1992) 791.
- [111] G. Zuo, M. Muhammed, *Separ. Sci. Technol.*, 25 (1990) 1785.
- [112] G. Zuo, M. Muhammed, *Solv. Extr. Ion. Exch.*, 13 (1995) 855.
- [113] G. Zuo, M. Muhammed, *React. Polym.*, 24 (1995) 165.
- [114] Y. Sasaki, *Anal. Chim. Acta*, 127 (1981) 209.
- [115] K. Chakravarti, S. Mukherjee, M. K. Saha, T. Chakrabarty, *Talanta*, 31 (1984) 215.
- [116] D. Sandhya, M. S. Subramanian, *J. Radioanal. And Nucl. Chem.*, 224 (1997) 53.
- [117] P. Muhl, K. Glok, F. Dietze, E. Hoyer, L. Beyer, *Z. Chem.*, 26 (1996) 81.
- [118] W. Saari, R. Seitz, *Anal. Chem.*, 55 (1983) 667.

- [119] K. Carroll, F. V. Hieftje, *Anal. Chem.*, 61 (1989) 1768.
- [120] K. -H. König, C. Holzner, J. Bosslet, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 59.
- [121] M. Schuster, E. Unterreitmaier, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 346 (1993) 630.
- [122] E. Unterreitmaier, M. Schuster, *Anal. Chim. Acta*, 309 (1995) 339.
- [123] M. Schuster, M. Sandor, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 356 (1996) 326.
- [124] L. Pérez, Y. Martínez, O. Arias, O. Fonseca, E. Otazo, O. Estévez, Y. Fajardo, J. Alonso, J. Casabó, *Afinidad*, 474 (1998).
- [125] L. Pérez, G. Macedo, P. Ávila, E. Otazo, H. Carrasco, H. López, J. Alonso, O. Estévez, *Afinidad*, 483 (1999) 295.
- [126] L. Pérez, G. Ortiz, P. Avila, E. Otazo, H. López, J. Alonso; O. Estévez, *Afinidad*, 484 (1999) 397.
- [127] E. Otazo-Sánchez, L. Pérez-Marín, O. Estévez-Hernández, S. Rojas-Lima, J. Alonso-Chamorro, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.2.*, (2001) 2211.
- [128] L. Pérez, O. Gutiérrez, E. Otazo, H. López, P. Avila, O. Arias, O. Estévez, *Afinidad*, 59 (2002) 581.
- [129] A. Lazo, M. Arada, M. Bustamante, E. Otazo, O. Estévez, A. Alvarez, *Revista Cubana de Química*, 15 (2003) 60.
- [130] I. Naranjo-Rodríguez, M. Barea-Zamora, J.M. Barberá-Salvador, J.A. Muñoz-Leyva, M.P. Hernández Artiga, J.L. Hidalgo-Hidalgo de Cisneros, *Mikrochim. Acta*, 126 (1997) 87.
- [131] I. Naranjo-Rodríguez, J.A. Muñoz-Leyva, J.L. Hidalgo-Hidalgo de Cisneros, *Anal. Chim. Acta*, 344 (1997) 167.
- [132] I. Naranjo-Rodríguez, J.A. Muñoz-Leyva, J.L. Hidalgo-Hidalgo de Cisneros, *Mikrochim. Acta*, 122 (1997) 601.

- [133] M^a del Mar Cordero-Rando, I. Naranjo-Rodríguez, J.L. Hidalgo-Hidalgo de Cisneros, *Anal. Chim. Acta*, 370 (1998) 231.
- [134] M^a del Mar Cordero-Rando, M. Barea-Zamora, J.M. Barberá-Salvador, I. Naranjo-Rodríguez, J.M. Muñoz-Leyva, J.L. Hidalgo-Hidalgo de Cisneros, *Mikrochim. Acta*, 132 (1999) 7.
- [135] I. Naranjo-Rodríguez, J.A. Muñoz-Leyva, J.L. Hidalgo-Hidalgo de Cisneros, *Bull. Electrochem.*, 19 (2003) 289.
- [136] H. El Bakouri, J.M. Palacios-Santander, L.M. Cubillana-Aguilera, A. Ouassini, I. Naranjo-Rodríguez, J.L. Hidalgo-Hidalgo de Cisneros, *Chemosphere*, 60 (2005) 1565.
- [137] M. Guttman, K. -H. Lubert, L. Beyer, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 356 (1996) 263.
- [138] K.-H. Lubert, M. Guttman, L. Beyer, *J. Solid State Electrochem.*, 6 (2002) 545.
- [139] A. Nosal-Wiercinska, G. Dalmata, *Electroanalysis*, 14 (2002) 1275.
- [140] B. Douglas, F. B. Dains, *J. Am. Chem. Soc.*, 56 (1934) 719.
- [141] D. Schroeder, *Chem. Rev.*, 55 (1955) 181.
- [142] V. Mozolis, S. P. Lokukaitito, *Uspeji Khimii*, 42 (1973) 1310.
- [143] R. Esmoil, F. Kuzzer, *Synthesis*, 301 (1975).
- [144] Y.I. Rodríguez, M.C. Cerdeña, A.M. Plutín, A. Macías, P. Del Bosque, *An. Quím.*, 91 (1995) 696.
- [145] M.L. Moore, F.S. Crossley, *J. Am Chem. Soc.*, 62 (1940) 3273.
- [146] L. Bencivenni, S. Nunziante-Cesario, A. Pieretti, *Vibrat. Spect.*, 18 (1998) 91.
- [147] Y. Mido, I. Kitagawa, M. Hashimoto, H. Matsuura, *Spectrochim. Acta A* 55 (1999) 2623.
- [148] A. Vijay, D.N. Sathyanarayana, *Spectrochim. Acta A*, 49 (1993) 1565.
- [149] R.K. Ritchie, H. Spedding, D. Steele, *Spectrochim. Acta A*, 27 (1971) 1597.
- [150] A. Moshen, M.E. Omar, S.A. Osman, *Pharmazie*, 28 (1973) 30.

- [151] E.S. Raper, J.R. Creighton, N.R. Bell, W. Cleg, L. Cucurull-Sánchez, *Inorg. Chim. Acta*, 277 (1998) 14.
- [152] Z. Popovic, D. Matkovic-Calogivic, Z. Soldin, G. Pavlovic, N. Davidovic, D. Vikić-Topić, *Inorg. Chim. Acta*, 294 (1999) 35.
- [153] L. Beyer, E. Hoyer, H. Hartman, J. Liebscher, *Z. Chem.*, 21 (1981) 81.
- [154] V. Carcu, M. Negoiu, T. Rosu, S. Serban, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 61 (2000) 935.
- [155] D. Gambino, E. Kremer, E.J. Baran, *Spectrochim. Acta A*, 58 (2002) 3085.
- [156] M.J. Moloto, M.A. Malik, P.O'Brien, M. Motevalli, G.A. Kolawole, *Polyhedron*, 22 (2003) 595.
- [157] G.M.S. El-Bahy, B.A. El-Sayed, A.A. Shabana, *Vibrat. Spect.*, 31 (2003) 101.
- [158] J.M. Alía, H.G.M. Edwards, M.D. Stoev, *Spectrochim. Acta A*, 55 (1999) 2423.
- [159] V.T. Joy, T.K.K. Srinivasan, *Spectrochim. Acta A*, 55 (1999) 2899.
- [160] Z. Popovic, D. Matkovic-Calogivic, J. Hasic, D. Vikić-Topić, *Inorg. Chim. Acta* 285 (1999) 208.
- [161] G. Peyronel, A. Pignedoli, W. Malavasi, *Spectrochim. Acta A*, 40 (1984) 63.
- [162] D. Hadzi, J. Kidric, Z.V. Znezevic, B. Batlic, *Spectrochim. Acta A*, 32 (1976) 693.
- [163] Z. Li, Y. Zhang, Y. Wang, *Phosphorous, Sulfur & Silicon*, 178 (2003) 293.
- [164] L.C.R. dos Santos, J.Q. Caluete, A.G. de Souza, *Thermochim. Acta* 292 (1977) 71.
- [165] A.M. Plutin, H. Marquez, E. Ochoa, M. Morales, M. Sosa, L. Moran, Y. Rodriguez, M. Suarez, N. Martín, C. Seoane, *Tetrahedron*, 56 (2000) 1533.
- [166] Z. Weiqun, L. Kuisheng, Z. Yong, L. Lu, *J. Molec. Struct.* 657 (2003) 215.
- [167] S. Valdés-Martínez, G. Simón-Ortega, C.A. Espinosa-Pérez, A.K. Presto, K.D. Hermetet, L.J. Haslow, L.F. Akerman, K.I. Szczepura, W. Goldberg, D.X. Kaminsky, *J. Mol. Struct.*, 608 (2002) 77.

- [168] J. Neuffer, J. Goerdeler, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 3138.
- [169] A. Macías, E. Otazo, G. Pita, R. Gra, I. P. Beletskaya, *Zhur. Org. Jimii.*, 8 (1982) 905.
- [170] E. Otazo, R. Gra, A. Macías, *Revista CENIC*, 10 (1979) 321.
- [171] A. Macías, E. Otazo, I. P. Beletskaya, *Zhur. Org. Jimii.*, 18 (1982) 681.
- [172] E. Otazo, R. Gra, A. Macías, *Revista CENIC*, 10 (1979) 331.
- [173] K.R. Koch, *Coord. Chem. Reviews*, 216-217 (2001) 473
- [174] A. Dago, Yu. Shepelev, F. Fajardo, F. Alvarez, R. Pomés, *Acta Crystallogr. Sect. C*, 45 (1989) 1192.
- [175] E. Otazo-Sánchez, P. Ortiz-del-Toro, O. Estévez-Hernández, L. Pérez-Marín, I. Goicochea, A. Cerón-Beltrán, J.R. Villagomez-Ibarra; *Spectrochim. Acta A*, 58 (2002) 2281.
- [176] M. Castro, J. Cruz, E. Otazo-Sánchez, L. Pérez-Marín, *J. Phys. Chem. A*, 107 (2003) 9000.
- [177] Y. N. Kukushkin, en *Capacidad de reacción de los compuestos de coordinación*, Ed. Khimia, San Petesburgo, 1987.
- [178] S. E. Livingstone, en *Comprehensive coordination chemistry*, Ed. Pergamon, Oxford, 1987.
- [179] K. Neucki, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 6 (1873) 598.
- [180] K.R. Koch, C. Sacht, T. Grimmbacher, S. Bourne, *S. Afr. J. Chem.*, 48 (1995).
- [181] K.R. Koch, T. Grimmbacher, C. Sacht, *Polyhedron*, 17 (1998) 267.
- [182] R. Loos, D.K. Breitinger, *J. Mol. Struct.*, 482 (1999) 137.
- [183] M. Schafer, C. Curran, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 265.
- [184] V.V. Dunina, *Ph. D. Dissertation*, Moscú, 1969.
- [185] P.G. Blower, J.R. Dilworth, *Coorg. Chem. Rev.*, 76 (1987) 121.

- [186] L. Sacconi, F. Mani, A. Bencini, en *Comprehensive Coordination Chemistry*, Ed. Pergamon, Oxford, 1987.
- [187] R. Singh, S. K. Dikshit, *Polyhedron*, 14 (1995) 1799.
- [188] P. Karagiannidis, P. Aslanidis, S. Papastefanou, D. Mehtzafos, A. Hountas, A. Terzis, *Polyhedron*, 9 (1990) 981.
- [189] R.D. Adams, M. Huang, J.H. Yamamoto, L. Zhang, *Chem. Ber.*, 129 (1996) 137.
- [190] U. Bodensieck, L. Hoferkamp, H. Stoeckli-Evans, G. Suss-Fink, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1993) 127.
- [191] E. Boroni, G. Predieri, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini, *J. Organomet. Chem.*, 451 (1993) 163.
- [192] E.W. Ainscough, A.M. Brodie, S.L. Ingham, T.G. Kotch, A.J. Lees, J. Jewis, J.M. Waters, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1994), 215.
- [193] G. Piraino, G. Bruno, G. Tresalli, G. Faraone, G. Bombieri, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1983) 2381.
- [194] R.H. Prince, en *Comprehensive coordination chemistry*, Ed. Pergamon, Oxford, 1987.
- [195] X. Shen, X. Shi, B. Kang, Yu Lui, Yexiang Tong, Hualiang Jiang, Kaixian Chen, *Polyhedron*, 17, (1998), 4049-4058.
- [196] M. Reinel, R. Richter und R. Kirmse, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 628 (2002) 41.
- [197] Z. Popovic, D. Matkovic-Calogovic, J. Hasic, D. Vikić-Topić, *Inorganica Chimica Acta*, 285 (1999) 208.
- [198] Z. Popovic, G. Pavlovic, D. Matkovic-Calogovic, Ž. Soldin, M. Rajic, D. Vikić-Topić, D. Kovacek, *Inorganica Chimica Acta*, 306 (2000) 142.
- [199] G. Pavlovic, Z. Popovic, Ž. Soldin, D. Matkovic-Calogovic, *Acta Cryst. C*, 56 (2000) 61.

- [200] A.M. Hutchings, N.E. McConnell, R.A. Faucher, R. VanDerveer, D. J. Williams, *Journal of Chemical Crystallography*, 33 (2003) 619.
- [201] F. Leßmann, L. Beyer, J. Sieler, *Inorganic Chemistry Communications*, 3 (2000) 62.
- [202] K.R. Koch, S. Bourne, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1993) 2071.
- [203] K.S. Kumar, S.K. Singh, S.N. Pandeza, *Bolletino Chimico Farmaceutico*, 140 (2001) 238.
- [204] S.G. Kusukguzel, S. Rollas, M. Kiras, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 11 (2001) 1703.
- [205] T.K. Venkatachalam, E.A. Sudbeck, F.M. Uckun, *Tetrahedron Lett.*, 42 (2001) 6629.
- [206] R. Campo, J.J. Criado, E. García, M.R. Hermosa, A. Jimenez-Sánchez, J.L. Manzano, E. Monte, E. Rodríguez-Fernández, F. Sanz, *J. Inorg. Biochem.*, 89 (2002) 74.
- [207] M. Stoev, S. Ruseva, B. Keremidchieva, *Monatsh. Chem.*, 125 (1994) 1215.
- [208] M. Stoev, S. Ruseva, *Monatsh. Chem.*, 125 (1994) 509.
- [209] V. Venkataramanan, M.R. Srinivasan, H.L. Bhat, *J. Raman Spectrosc.*, 25 (1994) 805.
- [210] V. Venkataramanan, H.L. Bhat, M.R. Srinivasan, P. Ayyub, M.S. Multan, *J. Raman Spectrosc.*, 28 (1997) 779.
- [211] A. Macías, E. Rosado, E. Otazo, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 38 (1996) 55.
- [212] D. De Marco, R. Bucci, A. Gianetto, *Orient. J. Chem.*, 13 (1997) 99.
- [213] J. E. Stewart, *J. Chem. Phys.*, 26 (1957) 248.
- [214] G.M. Sheldrick, en *Programs for Crystal Structure Analysis (SHELX97)*, Universidad de Göttingen, Alemania, 1997.
- [215] L.J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, 30 (1997) 564.
- [216] C. Kluwer, en *International tables for X-ray Crystallography*, Academic Publishers, Dordrecht, Holanda, 1995.
- [217] L.J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, 32 (1999) 837.

- [218] Z. N. Nazarova, I. G. Gakh, Zh. Obschch. Khim., 30 (1960) 2322.
- [219] P. Beletskaya, A. Macías, E. Otazo, Sur. Org. Jimii, 18 (1982) 681.
- [220] O. Estévez –Hernández, E. Otazo-Sánchez, J. L. Hidalgo-Hidalgo de Cisneros, I. Naranjo-Rodríguez, E. Reguera, *Spectrochimica Acta Part A*, 62 (2005) 964.
- [221] O. Estévez-Hernández, E. Otazo-Sánchez, J. L. Hidalgo-Hidalgo de Cisneros, I. Naranjo-Rodríguez, E. Reguera, *Spectrochimica Acta Part A*, en prensa, disponible “online” desde diciembre 2005.
- [222] G. Sócrates, en *Infrared Characteristic Group Frequencies*, Ed. John Wiley & Sons, Chichester, New York/ Brisbane/ Toronto, 1980.
- [223] A. Dago, M.A. Simonov, E.A. Pobedinskaya, A. Martin, A. Macías, *Kristallografiya*, 32 (1987) 1024.
- [224] E. Breitmaier, W. Voelter, en *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Ed. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1987.
- [225] A. Kutoglu, C. Scheringer, *Acta Cryst. B*, 38 (1982) 2626.
- [226] Z. Weiqun, L. Kuisheng, Z. Yong, L. Lu, *J. Mol. Struct.*, 605 (2002) 215.
- [227] P. Ortiz, J. Fernández-Bertrán, E. Reguera, *Spectrochim. Acta A*, 61 (2005) 1977.
- [228] J. Fernández, E. Reguera, P. Ortiz, *Spectrochim. Acta A*, 57 (2001) 2607.
- [229] J.A. Wise, D.A. Roston, W.R. Heineman, *Analytica Chimica Acta*, 154 (1983) 95.
- [230] J.-M. Zen, H.-H. Chung, A.S. Kumar, *Analytica Chimica Acta*, 421 (2000) 189.
- [231] G. Gun, M. Tsionsky, O. Lev, *Anal. Chim. Acta*, 294 (1994) 261.
- [232] R.H. Wopschall, I. Shain, *Anal. Chem*, 39 (1967) 1514.
- [233] O. Estévez-Hernández, J. L. Hidalgo-Hidalgo de Cisneros, E. Reguera, I. Naranjo-Rodríguez, *Sensors and actuators B*, en prensa, disponible “online” desde mayo 2006.

[234] J.C. Miller, J.N. Miller, en *Estadística para Química Analítica*, Ed. Addison-Wesley Iberoamericana, Wilmington, 1993.

[235] E. Bakker, Ph. Bühlman, E. Pretsch, *Chem. Reviews*, 97 (1997) 3083.

Sensores logrados con 1-furoiltiureas: resumen de los datos experimentales [123-128].

a) Parámetros de calibración

Ionóforo	11	12	18	1	8	15	16
Ion que sensa	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Pb ²⁺	Pb ²⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺
Pendiente ^a (mV/dec)	45.0	29.3	29.6	30.0	28.7	28.3	29.2
LPD ^b (mol/dm ³)	2.0x10 ⁻⁴	2.0x10 ⁻⁴	2.0x10 ⁻⁶	3.7x10 ⁻⁶	4.8x10 ⁻⁷	7.0x10 ⁻⁶	3.7x10 ⁻³
LIRL ^c (mol/dm ³)	6.3x10 ⁻⁵	8.0x10 ⁻⁵	3.1x10 ⁻⁶	1.7x10 ⁻⁶	3.6x10 ⁻⁸	5.0x10 ⁻⁶	3.7x10 ⁻⁵
Tiempo de vida (días)	20	42	34	240	120	56 días	42 días
Plastificante	Tris-2-etil- hexilfosfato	Tris-2-etil- hexilfosfato	Tributil- fosfato	Tris-2-etil- hexilfosfato	<i>o</i> -nitrofenil- octiléter	Tris-2-etil- hexilfosfato	Tris-2-etil hexilfosfato

b) Parámetros de selectividad

Selectividad: log $K_{A,B}^{Pot}$ de los sensores ^d							
Ionóforo	12	18	1	8	15	16	
Hg ²⁺	0.00	N.E	0.00	0.00	X	x	
Ag ⁺	-0.03	-1.44	0.00	0.00	-1.44	-1.44	
Co ²⁺	-1.84	N.E	N.E ^d	-4.00	-4.54	-4.54	
Cu ²⁺	-1.75	0.47	-1.00	-4.00	-4.51	-4.51	
Pb ²⁺	0.20	X	X	X	-4.32	-4.32	
Mn ²⁺	N.E ^d	N.E	-3.10	-4.00	-4.55	-4.55	
Cd ²⁺	X	N.E	-2.17	-4.00	-4.50	-4.50	
Zn ²⁺	N.E ^d	N.E	-2.76	-1.29	-4.55	-4.55	
Sr ²⁺	-1.97	N.E	-2.89	N.E ^d	-4.51	-4.51	
Ca ²⁺	N.E ^d	-1.76	-3.20	-2.56	-4.57	-4.57	
Ni ²⁺	N.E ^d	N.E	-3.26	-4.00	N.E ^d	N.E	

^aPendiente: Sensibilidad en el rango de respuesta lineal de la curva de calibración (Valor ideal para un ion M²⁺= 29.6 mV/ dec y para M⁺= 59.1 mV/dec); ^bLIRL: Límite inferior de respuesta lineal; LPD^b: Límite de detección.

^cCoficiente de selectividad potenciométrico; log $K_{A,B}^{Pot} = a_B / (a_B)^{Z_A / Z_B}$, log $K_{A,B}^{Pot} \cong 0$, fuerte interferencia, -2 < log $K_{A,B}^{Pot}$ < -1, interferencia moderada, log $K_{A,B}^{Pot}$ < -3, no interfiere [235]; N.E: no estudiado.



On the complex formation of CdCl_2 with 1-furoylthioureas:
Preconcentration and voltammetric behavior of Cd(II) at
carbon paste electrodes modified with 3-monosubstituted
and 3,3-disubstituted derivatives

O. Estévez-Hernández^{a,b}, J.L. Hidalgo-Hidalgo de Cisneros^b,
E. Reguera^a, I. Naranjo-Rodríguez^{b,*}

^a Instituto de Materiales y Reactivos (IMRE), Universidad de la Habana, San Lázaro s/n Vedado, 10400 La Habana, Cuba

^b Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, Apdo. 40, 11510 Puerto Real, Cádiz, España

Received 2 December 2005; received in revised form 27 March 2006; accepted 27 March 2006

Abstract

Two series of 1-furoylthioureas were used as modifiers of carbon paste electrodes (CPE). The preconcentration of Cd(II) at CPE modified with these 3-monosubstituted and 3,3-disubstituted 1-furoylthioureas and its subsequent voltammetric determination was studied with Cd(II) test solution. The preconcentration of cadmium at the surface of the modified CPE varied with the steric and electronic nature of the present CS neighboring groups. This is in accord with the changes observed in the Raman spectra of the ligands after complexation with CdCl_2 , and with the chemical yields of the complexes obtained.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Raman; Furoylthioureas; Cd(II) complexes; Carbon paste electrode; Surface complex

1. Introduction

The thiourea derivatives studied (3-monosubstituted and 3,3-disubstituted 1-furoylthioureas) have been successfully used as ionophores in ion selective electrodes (ISEs) for Cd(II) , Hg(II) and Pb(II) [1]. This application required a sharp modulation of the coordination strength. Formation of very stable complexes is usually related to a short electrode lifetime due to the poisoning of the ISE membrane. The best performance in that application has corresponded to 3-monosubstituted 1-furoylthioureas, with a relatively high Raman frequency values of their $\nu(\text{C}=\text{S})$ vibration [2]. It is dependant on an appropriate nucleophilic character of its sulphur atom. Thiourea and its derivatives are a versatile family of ligands appropriate for forming complexes with ions of transition (e.g. Ni(II) , Cu(II) , Co(III) , Zn(II) , Ag(I) , Cd(II) , Pt(II) , Pd(II) , Au(III) , Rh(III) , Re(III) , Tc(III)) and post-transition (e.g. Pb(II) , Sb(III) , Bi(III))

metals [3–6]. It is well known that the coordination chemistry of such derivatives is much more varied than that of simple thiourea. Thus, the physicochemical properties of their metal complexes are more pronounced, resulting in a number of interesting potential technical and analytical applications [5]. Coordination compounds formed by the organic ligand thiourea and metal(II) ion with d^{10} electronic configuration (Zn(II) , Cd(II) , Hg(II)) have recently received renewed attention for two main reasons: their non-linear optical properties [7,8] and the convenient preparation of semiconducting materials based on CdS through the thermal decomposition of those complexes [9,10]. With d^{10} metal ions (Zn(II) , Cd(II) , Hg(II) , Ag(I) , Cu(I)), thiourea and its derivatives show certain regularity concerning the metal coordination through only the S atom [4]. We have previously studied the Raman spectra of two series of 1-furoylthiourea derivatives [2] and their complexes with CdCl_2 [11] in order to identify those vibrations involving contributions from motions within the thioureido (NCSN) core, because they are the mainly affected after coordination. This has proved an appropriate technique for shedding light on the suitability of the thiourea derivatives studied in the men-

* Corresponding author. Tel.: +34 956 016 355; fax: +34 956 016 460.
E-mail address: ignacio.naranjo@uca.es (I. Naranjo-Rodríguez).

tioned application [2]. The fact that this family of compounds has been tested, with promising results, as ionophores in ion selective electrodes [1], is the main antecedent for using 1-furoylthioureas as heavy metal complexing modifiers incorporated in carbon paste electrodes (CPE). We have now carried out preliminary studies of the preconcentration of cadmium at carbon paste electrodes modified with these compounds and its subsequent voltammetric determination with test solutions. Chemically modified electrodes consisting of carbon paste and modifying reagent have been widely used, since they can be prepared easily and have a stable electrode response [12,13]. Therefore they have been used to accumulate analytes selectively and to protect them from interference by other ions. Similar studies have been reported using thiourea derivatives for Ag(I) [14] and Pd(II) [15]. Electrodes modified with selective ligands enable the immobilization of metal ions by the formation of surface complexes at the electrode [16–18]. Different modifiers for carbon paste have been reported in the last years for the electrochemical stripping analysis of Cd(II): bismuth-powered [19], carbamoylphosphonic acid [20], organofunctionalized amorphous silica [21], diacetyldioxime [22], polycyclodextrin [23] and *N*-*p*-chorophenylcinnamohydroxamic acid [24]. The detection limits for these carbon paste modified electrodes are in the range from 0.0011 to 0.22 mg L⁻¹, with relative standard deviations from 2.6 to 6.5%; these results agree with those reported in this paper. We present here the first results concerning the preconcentration and voltammetric determination of cadmium at 1-furoylthioureas modified electrodes. We have correlated the electroanalytical results (dependence of the binding capabilities of the CPE modified with different 1-furoylthioureas on the Cd(II) uptake) with those changes seen in the 1-furoylthiourea derivatives Raman spectra after complexation with cadmium chloride in neutral media (ethanol), and the chemical yield of the complexes obtained. A preliminary electrochemical analysis of Cd(II) with a 3-monosubstituted 1-furoylthiourea modified carbon paste electrode is also described.

2. Experimental

2.1. Synthesis of ligands and their complexes with CdCl₂

The 1-furoylthioureas were synthesized as previously reported by Otazo-Sánchez et al. [1,25]. According to their substituents, these ligands were labeled as Series 1 and 2 (Figs. 1 and 2). Series 1 (compounds 1a, 1b, 1c, 1d, 1e and 1f) involves 3,3-disubstituted 1-furoylthioureas while Series 2 (compounds 2b, 2d, 2f, 2g, 2h and 2j) concerns to 3-monosubstituted. In order to provide certain continuity with previous studies on these families of thiourea derivatives [1,2,11,25], the same numerals used there are preserved. The respective CdCl₂ complexes of both Series were labeled as CdCl₂-ligand. Complexation occurred when isoconcentrated ethanolic solutions of thiourea derivatives and cadmium chloride were mixed at room temperature in 1:1 molar ratio. The reactive mixture was left to evaporate until complexes precipitated. The cadmium chloride mixtures with 1c, 1d and 1e ligands did not form precipitate, although the solution turned turbid. The rest

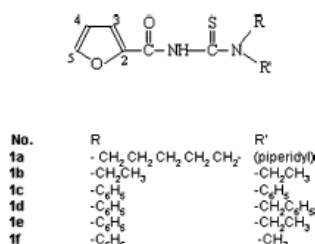


Fig. 1. Series 1 ligands. The C=O and the C=S groups adopt a "U"-shaped conformation.

of the products were collected by filtration, then washed with ethanol and finally dried in air.

2.2. Raman measurements

Raman spectra were collected by a capillary sample technique on a Perkin-Elmer system 2000 NIR-FT-RAMAN and a Lexel model 98 krypton ion laser ($\lambda = 647.1$ nm). The laser power at the sample surface was restricted to 40 mW. The spectral band pass of the Raman spectrometer was 4 cm⁻¹ and the 90° configuration used with an incidence angle of 60° on the metal surface when taking surface-enhanced Raman scattering (SERS) spectra.

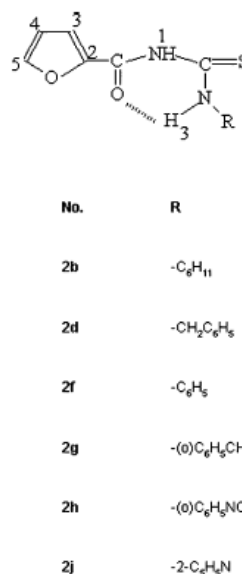


Fig. 2. Series 2 ligands. The C=O and C=S groups adopt an "S"-shaped conformation due to the intra-molecular N₃-H...O=C- hydrogen bond bridge.

2.3. Chemicals, solutions and electrochemical setup

The working electrode was a CPE with a surface area of 7 mm^2 (from Metrohm, Herisau, Switzerland), the counter electrode was a platinum wire, and a silver/silver chloride/3 M KCl electrode was used as the reference. The modified carbon paste consists of 5 g graphite powder (spectroscopic grade RBW, from SGL Carbon, Ringsdorf, Germany); 1.0 g modifier (20% with respect to the amount of the graphite powder) and 1.8 mL paraffin oil (Merck, Darmstadt, Germany) thoroughly mixed with mortar and pestle. The surface of the CPE was renewed after each measurement and then polished with No. 1200 emery paper and wiped gently with weighing paper.

Voltammetric measurements were performed with an Autolab PGSTAT20 (Ecochemie, Utrecht, The Netherlands) potentiostat/galvanostat interfaced with a personal computer, using the Autolab software GPES for waveform generation and data acquisition and processing. The experiments were carried out in a single-compartment three-electrode cell, at room temperature ($25 \pm 1^\circ\text{C}$), under nitrogen atmosphere where was necessary.

For the measurements, $25 \mu\text{L}$ of Cd(II) stock solutions (1000 mg L^{-1} , prepared by dissolving 0.0500 g of $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ from Merck in 50 mL of water) were added to the cell containing 25 mL of Britton-Robinson buffer solution (pH 4) in order to have a Cd(II) concentration of 1 mg L^{-1} . Boric acid, orthophosphoric acid, acetic acid and sodium hydroxide for the Britton-Robinson buffer solution were from Merck. Nanopure water was obtained by passing twice-distilled water through a Milli-Q system ($18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$, Millipore, Bedford, MA).

2.4. Electrochemical procedure

Differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) was the electrochemical technique applied for the determination of Cd(II) following a preconcentration step at -1.0 V for 5 min . After equilibration of 5 s DPASV was carried out from -1.0 to -0.5 V . Other instrumental parameters for DPASV were as follows: pulse amplitude $+100 \text{ mV}$, pulse repetition time 0.6 s and scan rate 10 mV s^{-1} . Cadmium was preconcentrated with rotation of the CPE at 1500 rpm .

3. Results and discussion

3.1. The structure of the ligands used

From published data we [1] we can generalize that in Series 1 ligands (Fig. 1) the dihedral angles in the CO-NH-CS-NH system are nearly 0° in a Z,Z conformation, resulting in a “U”-shaped arrangement with respect to the CO and CS groups. For Series 2 ligands (Fig. 2) the dihedral angles in the system CO-NH-CS-NH are close to 0° in a fixed E,Z conformation with CO and CS groups in an “S”-shaped arrangement. An intramolecular hydrogen bond between the available proton on N_3 and the carbonyl group has been previously confirmed [1,25]. This last Series of ligands may be appropriate for complex formation through the S atom because the latter remains practically free of steric impediment from the substituents groups.

Table 1
 CdCl_2 complexes with Series 1 and 2 ligands: chemical yield and $\nu(\text{C=S})$ decrease after complexation

Sample	Synthesis yield (%)	Thioureido band IV ($\nu(\text{C=S})$) (cm^{-1})	$\nu(\text{C=S})$ downshift after complexation (cm^{-1})
1a		699	
CdCl_2 -1a	48	693	6
1b		693	
CdCl_2 -1b	39	686	7
1c		710	
CdCl_2 -1c	Not precipitated		
1d		713	
CdCl_2 -1d	Not precipitated		
1e		701	
CdCl_2 -1e	Not precipitated		
1f		709	
CdCl_2 -1f	55	708	1
2b		759	
CdCl_2 -2b	47	750	9
2d		750	
CdCl_2 -2d	71	737	13
2f		743	
CdCl_2 -2f	81	726	17
2g		744	
CdCl_2 -2g	77	728	16
2h		760	
CdCl_2 -2h	95	747	13
2j		796	
CdCl_2 -2j	86	791	5

3.2. Stability of the complex formed

In Table 1 are collected the chemical yield obtained for the complexes and the Raman band values (thioureido band IV) used as sensor for the complex formation. The analysis of Raman spectra was carried out principally to reveal the effect of coordination on the vibrational band of the ligand in the metal complexes in the region of $685\text{--}795 \text{ cm}^{-1}$. This is a spectral zone practically free of other bands, where a fundamental with a majority contribution from $\nu(\text{C=S})$ motion (band IV) has been assigned. Certainly, the most significant spectral change caused by complex formation is the decrease of the $\nu(\text{CS})$ stretching frequency. Although this vibration is also strongly coupled with other modes, our assignment of the band with the highest $\nu(\text{CS})$ character is based on the previously IR and Raman study of the ligands [2]. For all the complexes with 1-furoylthioureas 3-monosubstituted examined, there is a clear lowering of this band by about 12 cm^{-1} in average for the Cd(II) complexes. The lowering of wavenumber can be investigated to the reduced double bond character of the C=S bond. In the case of the complexes with the 1-furoylthioureas 3,3-disubstituted the $\nu(\text{CS})$ stretching frequency is less affected by coordination by about 6 cm^{-1} . Some of this kind of ligand (1c, 1d and 1e) did not yield the expected CdCl_2 complexes. For the ligand 1f it was possible to obtain the complex, but the change in the thioureido band IV was not significant. It seems that the complexes with 1-furoylthioureas 3,3-disubstituted are difficult to form for steric reasons (ligands 1c, 1d, 1e and 1f present at least one aromatic rings as N_3 -substituent) that affect not only the nucleophilic

character of the CS group (a weaker M–S interaction) but also the crystallization process. This behavior is consistent with the chemical yield obtained for the CdCl_2 complexes of both ligand families. Although the chemical yield obtained during the complex synthesis can be affected for certain ligand features (e.g. steric factor, solubility) it can also be used as indication of the stability of these complexes. Thus, the higher yields were observed for the coordination compounds formed with Series 2 ligands. As already mentioned, for some ligand- CdCl_2 mixtures within Series 1 no solid precipitates are obtained, suggesting low stability of the corresponding complexes. From both criteria, the chemical yield and the decrease of the Raman $\nu(\text{CS})$ stretching frequency after coordination of the ligand with cadmium chloride, the complexes of higher stability are those formed with ligands from Series 2.

3.3. Electrochemical studies

In order to ascertain the general characteristics of the 1-furoylthioureas-modified CPE, the electrochemical response of the ligands-modified CPE was examined, after exposure to an aqueous solution of $\text{Cd}(\text{II})$ ions. As far as preconcentration analysis is concerned, the rate determining step is most often diffusion on the target analyte to the binding sites located inside the electrode modifier (3-monosubstituted 1-furoylthioureas and 3,3-disubstituted ones) during the accumulation step, and from these sites to the conducting portion of the electrode to undergo charge transfer (detection step), mainly for a reversible process. Hence, high sensitivity and low detection limit would be achieved using an electrode modifier containing a large amount of accessible binding sites, which could be easily reached by the analyte in a short time. Considering the different structure of both Series of ligands and the nature of the N_3 -substituent groups (Figs. 1 and 2) in the nearby of the principal nucleophilic center (CS group) variations in terms of sensitivity (different $\text{Cd}(\text{II})$ ion uptake) were expected.

The preconcentration of $\text{Cd}(\text{II})$ at the modified CPE succeeds with potentiostatic pretreatment. As presented in Table 2, the oxidation of $\text{Cd}(\text{II})$ ions occurs at the average electrode potential of -0.77 V. This value shifts for

Table 2
Series 1 and Series 2 modified CPEs: observed DPASV peaks for 1 mg L^{-1} of $\text{Cd}(\text{II})$

PC-modified	E_p (V)	I_p (μA)
PC-1a	-0.77	0.3
PC-1b	No peak	No peak
PC-1c	-0.79	0.9
PC-1d	-0.77	9.9
PC-1e	-0.77	10.2
PC-1f	-0.77	0.1
PC-2b	-0.79	5.2
PC-2d	-0.77	23.0
PC-2f	-0.77	15.6
PC-2g	-0.76	10.2
PC-2h	-0.77	68.8
PC-2j	-0.80	3.7

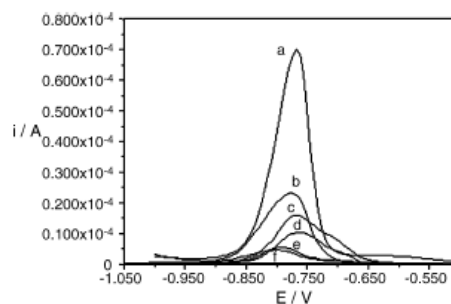


Fig. 3. DPASV of $\text{Cd}(\text{II})$ at the CPEs modified with 3-monosubstituted 1-furoylthioureas after 3 min of preconcentration (rotation at 1500 rpm). Supporting electrolyte Britton-Robinson, pH 4.0. Scans from -1.0 to -0.5 V, scan rate 25 mV s^{-1} , pulse amplitude $+100 \text{ mV}$, pulse repetition time 0.2 s . (a) PC-2h; (b) PC-2d; (c) PC-2f; (d) PC-2g; (e) PC-2b; (f) PC-2j.

each CPE. The results obtained also implied that different 1-furoylthioureas as CPE modifiers exerted significantly different binding capabilities, since different peak currents of the differential pulse voltammograms were recorded at the same exposure time (Figs. 3 and 4), and the following uptake order was found ($\text{PC-2h} > \text{PC-2d} > \text{PC-2f} > \text{PC-2g} \approx \text{PC-1e} \approx \text{PC-1d} > \text{PC-2b} > \text{PC-2j} > \text{PC-1c} \approx \text{PC-1a} \approx \text{PC-1f} \approx \text{PC-1b}$). The peak current variations are attributed primarily to the increased amount of $\text{Cd}(\text{II})$ preconcentrated at the electrode surface. The 1-furoylthioureas (presumably through the CS group) act as preconcentration sites for metal ions. From the similar shape of curves presented with different final equilibrium currents recorded at the same $\text{Cd}(\text{II})$ concentration, the assumption could be made that a similar interaction process was involved in all ligands studied, including the possibility that metal ions were binding only through the C=S group. However, the number (concentration) of available C=S binding sites were different for each CPE and therefore different equilibrium currents were detected. It is assumed that the preconcentration at the

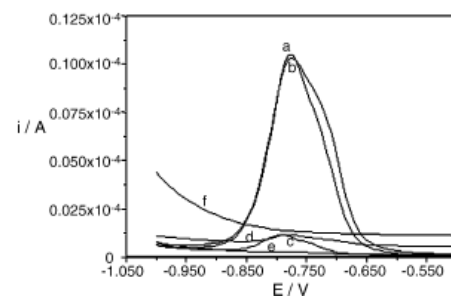


Fig. 4. DPASV of $\text{Cd}(\text{II})$ at the CPEs modified with 3,3-disubstituted 1-furoylthioureas after 3 min of preconcentration (rotation at 1500 rpm). Supporting electrolyte Britton-Robinson, pH 4.0. Scans from -1.0 to -0.5 V, scan rate 25 mV s^{-1} , pulse amplitude $+100 \text{ mV}$, pulse repetition time 0.2 s . (a) PC-1e; (b) PC-1d; (c) PC-1c; (d) PC-1a; (e) PC-1b; (f) PC-1f.

modified CPE occurs by formation of cadmium complex of the respective ligand. The complex formation occurs probably via a ligand exchange reaction at the electrode surface, a reaction without charge transfer across the electrode/solution interface. Therefore, the elucidation of the reaction mechanism by electrochemical means is difficult. The analytical signal is determined in accordance with metal complex electrochemical properties.

The preconcentration is more effective at the electrodes modified with 1-furoylthioureas 3-monosubstituted (especially compounds 2f, 2h, 2g, 2d) leading to the most intense voltammetric responses. Although they display a larger double bond character of the C=S (higher frequency values of the Raman $\nu(\text{CS})$, see Table 1) with a lower nucleophilic character of the sulphur atom than the 3,3-disubstituted compounds [26], it seems that the steric factor determines the formation and the stability of the complex. The results suggest that the formation of the surface complex (sensitivity) is not favored with the compounds of Series 1 (except compounds 1d and 1e) for this reason.

Thus, using the data obtained from differential pulse voltammograms, it is possible to estimate the stability of the Cd(II) ion complex compounds with the 1-furoylthiourea derivatives. This result agrees with those observed in Raman spectra, because the changes in the $\nu(\text{CS})$ stretching frequency of the ligand after complexation are more significant (a stronger complex is probably formed) with 1-furoylthioureas 3-monosubstituted. The $\nu(\text{CS})$ decrease order founded was $(\text{CdCl}_2\text{-2f} > \text{CdCl}_2\text{-2g} > \text{CdCl}_2\text{-2h} \approx \text{CdCl}_2\text{-2d} > \text{CdCl}_2\text{-2b} > \text{CdCl}_2\text{-1b} \approx \text{CdCl}_2\text{-1a} \approx \text{CdCl}_2\text{-2j} > \text{CdCl}_2\text{-1f})$. Again complexes formed from compounds 2f, 2h, 2g and 2d exhibit the bigger variation (average of 12 cm^{-1} in Raman). In Series 2 ligands, compound 2b shows the worst combined behavior in electrochemical response, band IV diminution and complex yield (as similar as the Series 1 derivatives). It seems that the cyclohexyl group in this compound promotes a strong steric hindrance similar to that present in the 1-furoylthioureas 3,3-disubstituted.

Only the complex formed with 2j exhibits $\nu(\text{CS})$ decrease similar to those of the Series 1. It accords also with the higher chemical yields of the synthesis obtained for the cadmium complexes of the Series 2' ligands (see Table 1). Compared with the rest of the Series 2 derivatives, compound 2j shows a low electrochemical signal and a little downshift of the Raman band IV. In fact, it has the highest frequency value of the band. It seems that the hydrogen bond bridge between N_1 proton and the pyridyl nitrogen [1] leads to a higher electronegativity of N_1 atom that limits the thioamide resonance and favors the retention of a high electron density in the C=S double bond [2].

Although compound 1b has yield of the complex and downshift of the band IV similar to 1a, it does not show electrochemical signal. Nevertheless, this may be due not to the complex formation with Cd(II), but only to the physical problems observed in the incorporation of this compound into the carbon paste. Its bad adhesion to the work electrode promotes the loosening of the paste during the measurement process. The aliphatic nature of the substituents in the compounds 1a, 1b and 2b may explain its comparable behavior both in complex yield and the downshift of

the Raman band IV. It was not possible to obtain complexes from compounds 1c, 1d and 1e and that is why its electrochemical responses could be not correlated with the Raman spectra. With respect to the electrochemical results, strong and stable complexes from 1d and 1e could be obtained. As already mentioned in Section 2.1, the cadmium chloride mixtures with 1c, 1d and 1e ligands did not form precipitate, although the solution turned turbid, suggesting a low stability in the solid state of the corresponding complexes [11]. Such behavior could be attributed to the presence of quite voluminous substituents. Probably, the Cd(II) complexes from 1d and 1e stay in solution, because the large N_3' -substituent groups present (ethyl-phenyl and benzyl-phenyl, respectively) hinder the formation of the crystals. Thus, in 3,3-disubstituted compounds the steric interactions in some cases reduce the stability of the complex formed (complexes $\text{CdCl}_2\text{-1f}$, $\text{CdCl}_2\text{-1b}$ and $\text{CdCl}_2\text{-1a}$) or hinder the good crystallization of the coordination compounds ($\text{CdCl}_2\text{-1d}$ and $\text{CdCl}_2\text{-1e}$). For $\text{CdCl}_2\text{-1c}$, both factors are observed. Such information is very important for the increase in selectivity both at the stage of surface preconcentration and the stage of voltammetric determination of Cd(II) and other heavy metal ions. Thus, the fact that 1-furoylthioureas 3,3-disubstituted apparently form a weaker complex with Cd(II) (although for these compounds chelate formation is more feasible) can be advantageously used to prevent the interference of other metal transition ions with cadmium ions.

3.4. Electrochemical analysis

In order to evaluate the use of 1-furoylthioureas carbon paste modified electrodes as electrochemical devices for the analysis of Cd(II), several studies were carried out with a 3-monosubstituted 1-furoylthiourea modified carbon paste electrode, specifically PC-2d. Although PC-2h gives the higher peak intensity (see Table 2), the signal obtained is asymmetric and near the background discharge; so it is difficult to obtain good peaks for lower Cd(II) concentrations.

3.4.1. Effect of electrochemical parameters

Accumulation potentials between -1.2 and -0.9 V were investigated. It was observed that in the interval from -1.2 to -1.0 V the same peak current was obtained for Cd(II); at more positive potentials a decrease in the anodic peak current caused by an inefficient reduction of Cd(II) at the electrode surface was observed. Thus -1.0 V was chosen as the accumulation potential in order to obtain the better peak current and to avoid the reduction of other metals.

With respect to the preconcentration time, the anodic peak current increases with increasing in the preconcentration time between 0 and 350 s; after this value peak current remains nearly constant due saturation of binding sites at electrode surface. Hence a preconcentration time of 300 s was used for subsequent studies, as compromise between sensitivity and analysis time.

The anodic peak current for Cd(II) was also evaluated as a function of scan rate between 6 and 60 mV s^{-1} and pulse amplitude from 25 to 150 mV. The peak current increased and the

peak potential shifted toward more anodic values for faster scan rates. A scan rate of 10 mV s^{-1} was chosen because it showed the better peak definition and a relatively faster analysis. Similar effect was found when pulse amplitude increased, which caused loss of peak definition and more broad peaks (less selectivity of the signals). A pulse amplitude of 100 mV was chosen as a compromise between sensitivity and selectivity. These instrumental parameters are in accordance to literature [22,24].

3.4.2. Calibration graph and influence of other metals

The sensitivity of the method was studied by recording differential pulse anodic stripping voltammograms at different Cd(II) concentrations. The anodic peak current at the carbon paste modified electrode (PC-2d) was proportional to the concentration of Cd(II) in the range of $0.005\text{--}0.05 \text{ mg L}^{-1}$, with a detection limit of 0.007 mg L^{-1} . The linear regression equation is: $I_{pa} (\text{A}) = 1.52 \times 10^{-8} + 6.5 \times 10^{-5} [\text{Cd(II)}] (\text{mg L}^{-1})$. From 0.1 mg L^{-1} a deviation from linearity was observed due to the saturation of the electrode surface. Relative standard deviation values below 5% were obtained for the concentrations tested.

The influence of Hg(II), Zn(II), Pb(II) and Cu(II) on Cd(II) peak current was also evaluated. Hg(II) and Zn(II) cause only negligible effect on the Cd(II) signal; however, the presence of Cu(II) or Pb(II) interfere significantly by suppressing the Cd(II) signal up to 40–50% change in peak current, because they form complexes with the modifier and prevent the complex formation and accumulation of Cd(II) at electrode surface.

4. Conclusions

Comparison of Raman-spectra and electrochemical studies (anodic stripping voltammetry) provides an appropriate procedure for estimating the coordination strength of the Cd(II) complexes with 1-furoylthiourea derivatives, although problems associated with the incorporation of the 1-furoylthiourea derivatives into the carbon paste must be considered. The 1-furoylthioureas 3-monosubstituted (Series 2) form stronger Cd(II) complexes in ethanol media than the 3,3-disubstituted compounds (Series 1). Structural features as steric hindering and the nature (aliphatic or aromatic) of the N_3 -substituents determine the stability of the complexes.

Acknowledgements

O.E.H. thanks Faculty of Sciences (University of Cadiz, Spain), through its PhD program with Havana University. J.L.H.H. and I.N.R. acknowledge the financial support from Junta de Andalucía, FEDER (Fondo Europeo de Desarrollo Económico y Regional) and the Ministerio de Educación y Ciencia of Spain (Project CTQ2004-03708/BQU).

References

- [1] E. Otazo-Sánchez, L. Pérez-Marín, O. Estévez-Hernández, S. Rojas-Lima, J. Alonso-Chamorro, Aroythioureas: new organic ionophores for heavy-metal ion selective electrodes, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (2001) 2211–2218.
- [2] O. Estévez-Hernández, E. Otazo-Sánchez, J.L. Hidalgo-Hidalgo de Cisneros, I. Naranjo-Rodríguez, E. Reguera, A Raman and infrared study of 1-furoyl-3-monosubstituted and 3,3-disubstituted thioureas, *Spectrochim. Acta A* 62 (2005) 964–971.
- [3] V. Carcu, M. Negoiu, T. Rosu, S. Serban, Synthesis, characterization of complexes of *N*-benzoyl-*N'*-2-nitro-4-methoxyphenyl-thiourea with Cu, Ni, Pt, Cd and Hg, *J. Therm. Anal. Calorim.* 61 (2000) 935–945.
- [4] D. Gambino, E. Kremer, E.J. Baran, Infrared spectra of new RE(III) complexes with thiourea derivatives, *Spectrochim. Acta A* 58 (2002) 3085–3092.
- [5] K.R. Koch, New chemistry with old ligands: -alkyl- and *N,N*-dialkyl-*N'*-acyl(aroyl)thioureas in co-ordination, analytical and process chemistry of the platinum group metals, *Coord. Chem. Rev.* 216–217 (2001) 473–488.
- [6] L.C.R. dos Santos, J.Q. Caluete, A.G. de Souza, Thermochemical properties of complexes of thiourea and tetramethylthiourea with antimony and bismuth trihalides, *Thermochim. Acta* 292 (1977) 71–75.
- [7] V. Venkataramanan, M.R. Srinivasan, H.L. Bhat, *J. Raman Spectrosc.* 25 (1994) 805.
- [8] V. Venkataramanan, H.L. Bhat, M.R. Srinivasan, P. Ayyub, M.S. Multan, Vibrational spectroscopic study of the semiorganic non-linear optical crystal bis(thiourea)cadmium chloride, *J. Raman Spectrosc.* 28 (1997) 779–784.
- [9] M. Stoev, S. Ruseva, B. Keremidchieva, Formation and characterization of bithiourea zinc formate, *Monatsh. Chem.* 125 (1994) 1215–1221.
- [10] M. Stoev, S. Ruseva, Bis(thiourea) cadmium halides, *Monatsh. Chem.* 125 (1994) 599–606.
- [11] O. Estévez-Hernández, E. Otazo-Sánchez, J.L. Hidalgo-Hidalgo de Cisneros, I. Naranjo-Rodríguez, E. Reguera, Novel CdCl₂ and HgCl₂ complexes with 3-monosubstituted and 3,3-disubstituted 1-furoylthioureas. IR and Raman spectra, *Spectrochim. Acta A*, in press (Available online 5 December 2005).
- [12] S. Tanaka, H. Yashida, Stripping voltammetry of silver (I) with a carbon paste electrode modified with thiocrown compounds, *Talanta* 36 (1989) 1044–1046.
- [13] M. Elisa Lozano-Chaves, J.M. Palacios-Santander, L.M. Cubillana-Aguilera, I. Naranjo-Rodríguez, J.L. Hidalgo-Hidalgo-de-Cisneros, Modified carbon paste electrodes as sensors for the determination of 1,4-benzodiazepines. Application to the determination of diazepam and oxazepam in biological fluids, *Sens. Actuators B:Chem.*, doi:10.1016/j.snb.2005.10.021.
- [14] M. Guttman, K.-H. Lubert, L. Beyer, Preconcentration and voltammetric behaviour of Ag⁺ at carbon paste electrodes modified by *N*-benzoyl-*N'*,*N'*-di-*i*-butyl-thiourea, *Fresen. J. Anal. Chem.* 356 (1996) 263–266.
- [15] K.-H. Lubert, M. Guttman, L. Beyer, Electrode reactions of palladium (II) in chloride solution at carbon paste electrodes modified with derivatives of *N*-benzoylthiourea, *J. Solid State Electrochem.* 6 (2002) 545–552.
- [16] H. Abruña, Coordination chemistry in two dimensions: chemically modified electrodes, *Coord. Chem. Rev.* 86 (1988) 135–189.
- [17] G. Raber, K. Kalcher, C.G. Neuhold, C. Talaber, G. Kölbl, Adsorptive stripping voltammetry of palladium (II) with thioridazine-in situ-modified carbon paste electrodes, *Electroanalysis* 7 (1995) 138–142.
- [18] J. Zhang, A.B.P. Lever, W.J. Pietro, Surface copper immobilization of alizarin complexone and electrodeposition on graphite electrodes, and related hydrogen sulphide electrochemistry: matrix isolation of atomic copper and molecular copper sulphides on a graphite electrode, *J. Electroanal. Chem.* 385 (1995) 191–200.
- [19] S.B. Hočevar, I. Švancara, K. Vyřas, B. Ogorevc, Novel electrode for electrochemical stripping analysis based on carbon paste modified with bismuth powder, *Electrochim. Acta* 51 (2005) 706–710.
- [20] W. Tantasee, Y. Lin, G.E. Fryxell, B.J. Busche, Simultaneous detection of cadmium, copper and lead using a carbon paste electrode modified with carbamoylphosphonic acid self-assembled monolayer on mesoporous silica (SAMMS), *Anal. Chim. Acta* 502 (2004) 207–212.

- [21] G. Marino, M.F. Bergamini, M.F.S. Teixeira, E.T.G. Cavalheiro, Evaluation of a carbon paste electrode modified with organofunctionalized amorphous silica in the cadmium determination in a differential pulse anodic stripping voltammetric procedure, *Talanta* 59 (2003) 1021–1028.
- [22] C. Hu, K. Wu, X. Dai, S. Hu, Simultaneous determination of lead (II) and cadmium (II) at a diacetyldioxime modified carbon paste electrode by differential pulse stripping voltammetry, *Talanta* 60 (2003) 17–24.
- [23] G. Roa, M.T. Ramirez-Silva, M.A. Romero-Romo, L. Galicia, Determination of lead and cadmium using a polycyclodextrin-modified carbon paste electrode with anodic stripping voltammetry, *Anal. Bioanal. Chem.* 377 (2003) 763–769.
- [24] K. Fanta, B.S. Chandravanshi, Differential pulse anodic stripping voltammetric determination of cadmium (II) with *N-p*-chlorophenylcinnamohydroxamic acid modified carbon paste electrode, *Electroanalysis* 13 (2001) 484–492.
- [25] E. Otazo-Sánchez, P. Ortiz-del-Toro, O. Estévez-Hernández, L. Pérez-Marín, I. Goicochea, A. Cerón-Beltrán, J.R. Villagomez-Ibarra, Arylthioureas: new organic ionophores for heavy metal ion selective electrodes. A nuclear magnetic resonance study, *Spectrochim. Acta A* 58 (2002) 2281–2290.
- [26] M. Castro, J. Cruz, E. Otazo-Sánchez, L. Pérez-Marín, Theoretical study of the Hg^{2+} recognition by 1,3-diphenylthiourea, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 9000–9007.

Biographies

O. Estévez-Hernández is a Full Researcher at Institute of Science and Technology of Materials of the Havana University. He received a BS degree in Chemistry from Havana University in 1995 and a Master in Organic Chemistry in 1999. He's currently a PhD student at the Department of Analytical Chemistry of the University of Cádiz. His current research interests involve molecular materials and chemical sensors.

J.L. Hidalgo-Hidalgo de Cisneros is a Professor at the University of Cádiz. He received a BS degree in Chemistry from the University of Murcia in 1970 and a PhD in Analytical Chemistry from the University of Murcia in 1975. His current research interests are in electrochemical and mass sensors, environmental analytical chemistry and chemometrics.

E. Reguera is a Full Researcher at Institute of Science and Technology of Materials of the Havana University. He received a BS degree in Physics from Havana University in 1977 and a PhD in Chemistry from National Center for Scientific Research of Cuba in 1988. His current research interests involve molecular materials, molecular blocks assembling and nanotechnologies.

I. Naranjo-Rodríguez is a professor at the University of Cádiz. He received a BS degree in Chemistry from the University of Cádiz in 1986 and a PhD in Analytical Chemistry from the University of Cádiz in 1994. His current research interests are in chemical sensors, new materials applied to analytical chemistry and electrochemistry.



Novel CdCl₂ and HgCl₂ complexes with 3-monosubstituted and 3,3-disubstituted 1-furoylthioureas: IR and Raman spectra

O. Estévez-Hernández^a, E. Otazo-Sánchez^b, J.L. Hidalgo-Hidalgo de Cisneros^c,
I. Naranjo-Rodríguez^c, E. Reguera^{a,*}

^a Instituto de Materiales y Reactivos (IMRE), Universidad de la Habana, San Lázaro s/n, Vedado,
10400 La Habana, Cuba

^b Centro de Investigaciones Químicas (CIQ), Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5,
Colonia Ciudad Universitaria, 42074 Pachuca, México

^c Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, Apdo. 40,
11510 Puerto Real, Cádiz, España

Received 22 June 2005; accepted 6 September 2005

Abstract

Two series of coordination complexes of CdCl₂ and HgCl₂ with 3-monosubstituted and 3,3-disubstituted 1-furoylthioureas were prepared and characterized. These complexes were obtained with a medium to high yield from ethanolic solutions of both ligand and salt. The formed complex results from the salt–ligand interaction with participation of both the salt anion and cation. Information on the coordination chemistry of these complexes was derived from thermal stability data, and IR, Raman and ¹³C CP/MAS NMR spectra. On coordination the electronic structure of these ligands changes as a whole, affecting practically all their vibrational pattern, however, within that complex pattern some vibrations provide valuable information on the nature of the studied complexes. These thiourea derivatives behave as neutral ligands, which coordinate the metal ion through the sulfur atom of the thiocarbonyl group. This fact is supported by the observed frequency shift, to lower values, in the ν(CS) vibration on the coordination and the appearance of a low frequency Raman line which was assigned to the metal–sulfur stretching, ν(M–S), in the formed complex. The frequency of the ν(CO) vibration always increases on complex formation, which discards the participation of the carbonyl group in the coordination process. The complexation takes place preserving the free ligand conformation, established from intra-molecular interactions, particularly in 3-monosubstituted ligands. Such features of the studied ligands and their complexes are also supported by ¹³C CP/MAS NMR spectra. This spectroscopic information correlates with the reported behavior of the ligands in ion selective electrodes.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: IR; Raman; Furoylthioureas; CdCl₂ and HgCl₂ complexes; Thiourea derivative complexes

1. Introduction

The studied thiourea derivatives (3-monosubstituted and 3,3-disubstituted 1-furoylthioureas) have been successfully used as ionophores in ion selective electrodes (ISEs) for Cd(II), Hg(II) and Pb(II) [1]. This application requires a sharp modulation of the coordination strength. Formation of very stable complexes is usually related to a short electrode lifetime due to the ISEs' membrane poisoning, while a very weak metal–ligand interac-

tion does not allow appropriate ion recognition by the ligand. The best performance in that application has been observed for 3-monosubstituted 1-furoylthioureas, with a relatively high frequency of their ν(C=S) vibration [2]. It is related to an appropriated nucleophilic character of its sulfur atom and a non-chelating behavior of the ligand. Thiourea and its derivatives show versatile coordination chemistry with transition and post-transition metal ions [3–8]. In thiourea derivatives the substituents usually serve to modulate the nucleophilic character of the thioamide core, to introduce the possibility of conformational isomerism, steric effects and intra-molecular interactions and sometimes also to provide new coordination sites. From these facts, the coordination chemistry of such derivatives appears much more

* Corresponding author. Tel.: +537 8781004; fax: +537 8783741.
E-mail addresses: edilso@fisica.uh.cu, ereguera@yahoo.com (E. Reguera).

varied than that of simple thiourea favoring certain practical applications in analytical and extractive chemistry, particularly for precious metals [7].

Coordination compounds formed by thiourea and its derivatives with d^{10} metal(II) ions (Zn(II), Cd(II), Hg(II)) have recently received renewed attention due to the following reasons: (a) their non-linear optical properties [9,10] supported in the large dipole moment of thiourea and the existence of polarizable electronic structures; (b) the convenient preparation of nano-structured semiconducting materials based on CdS from thermal decomposition of those complexes [11,12]; (c) their potentiality in analytical applications [2,7]. With these metals ions certain regularity concerning the coordination through the S atom has been observed [5]. An analogous behavior is expected for the coordination chemistry of 3-monosubstituted and 3,3-disubstituted 1-furoylthioureas with CdCl_2 and HgCl_2 complexes, which have not been previously studied. This study is oriented to shed light in this sense using Raman and IR spectroscopies and ^{13}C CPMAS NMR spectrometry, as the main sensing techniques. At the same time, the results obtained serve as an appropriate complement for the application of these ligands in ion selective electrodes to sense these heavy metals in environmental control and protection [1]. Since the coordination at a given site involves charge redistribution within the ligand as a whole, its entire vibrational pattern must be affected and this fact must be considered during the evaluation of the resulting changes in Raman and IR spectra.

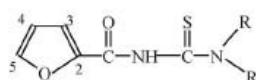
2. Experimental

2.1. Ligands, salts and preparation of their complexes

Cadmium(II) chloride dehydrated and mercury(II) chloride (both from Merck) were used without further purifications. The 1-furoylthioureas were synthesised as previously reported by Otazo-Sánchez et al. [1,13]. According to their substituents, these ligands were labelled as Series 1 and 2 (Figs. 1 and 2). Series 1 (compounds 1a–f) involves 1-furoylthioureas 3-monosubstituted while Series 2 (compounds 2b–d and 2f–k) concerns to 3,3-disubstituted. In order to provide certain continuity with previous studies on these families of thiourea derivatives [1,13], the same numerals there used are preserved.

The complexes are formed when isoconcentrated ethanolic solutions of the involved thiourea derivative and metal chloride are mixed at room temperature in 1:1 molar ratio. The reactive mixture was left to evaporate until complex precipitated. The cadmium chloride mixtures with 1c–e ligands did not form precipitate, although the solution turned turbid. The formed precipitates were collected by filtration, then washed with ethanol and finally dried in air. The peer CdCl_2 and HgCl_2 complexes obtained from both series are labelled as CdCl_2 - and HgCl_2 -Ligand, respectively.

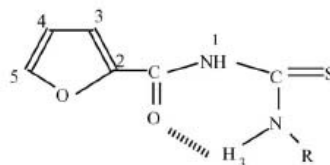
The chemical composition of the obtained solid complexes was determined from elemental chemical analysis and X-ray energy-dispersed spectroscopy (EDS) for the metal to S atomic ratio (M:S). In terms of the obtained yield (%), and the proposed formula unit, the results are the following:



No.	R	R'
1a	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	(piperidyl)
1b	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₃
1c	-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅
1d	-C ₆ H ₅	-CH ₂ C ₆ H ₅
1e	-C ₆ H ₅	-CH ₂ CH ₃
1f	-C ₆ H ₅	-CH ₃

Fig. 1. Series 1 ligands. The C=O and C=S groups adopt a "U"-shaped conformation.

CdCl_2 -1a: yield: 48%. Calc. for $\text{Cd}_2\text{Cl}_4\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$: C, 21.81; H, 2.31; N, 4.63; S, 5.29; Cd, 37.2. Found: C, 21.33; H, 2.47; N, 5.70; S, 4.79; Cd, 36.4. Cd:S, 1.70; HgCl_2 -1a: yield: 45%. Calc. for $\text{HgCl}_2\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$: C, 25.89; H, 2.74; N, 5.49; S, 6.28; Hg, 39.3. Found: C, 29.10; H, 2.85; N, 6.08; S, 7.11; Hg, 33.9. Hg:S, 0.66; CdCl_2 -1b: yield: 39%.



No.	R
2b	-C ₆ H ₁₁
2c	-CH ₂ C ₄ H ₉ O
2d	-CH ₂ C ₆ H ₅
2f	-C ₆ H ₅
2g	-(o)C ₆ H ₄ CH ₃
2h	-(o)C ₆ H ₄ NO ₂
2j	-2-C ₅ H ₅ N
2k	-(m)C ₆ H ₄ CF ₃

Fig. 2. Series 2 ligands. The C=O and C=S groups adopt an "S"-shaped conformation due to the intra-molecular N₃-H...O=C- hydrogen bond bridge.

Calc. for $\text{Cd}_2\text{Cl}_4\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$: C, 20.23; H, 2.36; N, 4.72; S, 5.40; Cd, 37.9. Found: C, 18.90; H, 2.59; N, 5.29; S, 4.90; Cd, 38.1. Cd:S, 2.00; **HgCl₂-1b**: yield: 62%; Hg, 38.9. Hg:S, 0.60; **HgCl₂-1c**: yield: 42%. Calc. for $\text{HgCl}_2\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$: C, 36.36; H, 2.36; N, 4.71; S, 5.38; Hg, 33.8. Found: C, 41.11; H, 2.83; N, 5.25; S, 6.60; Hg, 34.3. Hg:S, 0.65; **HgCl₂-1d**: yield: 60%. Calc. for $\text{HgCl}_2\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$: C, 37.50; H, 2.63; N, 4.60; S, 5.26; Hg, 33.0. Found: C, 36.84; H, 2.99; N, 4.64; S, 5.27; Hg, 37.7. Hg:S, 0.85; **HgCl₂-1e**: yield: 56%. Calc. for $\text{HgCl}_2\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$: C, 30.78; H, 2.56; N, 5.13; S, 5.86; Hg, 36.7. Found: C, 30.62; H, 2.47; N, 5.24; S, 6.11; Hg, 33.7. Hg:S, 0.87; **Cd₂Cl₄-1f**: yield: 55%. Calc. for $\text{Cd}_2\text{Cl}_4\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$: C, 24.88; H, 1.91; N, 4.47; S, 5.10; Cd, 37.8. Found: C, 23.75; H, 1.97; N, 4.08; S, 4.72; Cd, 36.9. Cd:S, 2.15; **HgCl₂-1f**: yield: 32%. Calc. for $\text{HgCl}_2\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$: C, 29.33; H, 2.25; N, 5.26; S, 6.02; Hg, 37.7. Found: C, 30.83; H, 2.80; N, 5.56; S, 6.89; Hg, 39.7. Hg:S, 0.67; **Cd₂Cl₄-2b**: Yield: 47%. Calc. for $\text{Cd}_2\text{Cl}_4\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$: C, 23.26; H, 2.58; N, 4.52; S, 5.17; Cd, 37.2. Found: C, 22.71; H, 2.97; N, 4.42; S, 5.12; Cd, 36.4. Cd:S, 1.98; **HgCl₂-2b**: yield: 81%. Calc. for $\text{HgCl}_2\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$: C, 27.49; H, 3.05; N, 5.34; S, 6.11; Hg, 38.3. Found: C, 27.91; H, 3.06; N, 5.52; S, 6.34; Hg, 40.8. Hg:S, 0.78; **CdCl₂-2c**: yield: 69%. Calc. for $\text{CdCl}_2\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$: C, 30.44; H, 2.31; N, 6.46; S, 7.38; Cd, 25.9. Found: C, 31.49; H, 2.68; N, 6.34; S, 7.28; Cd, 26.1. Cd:S, 0.98; **HgCl₂-2c**: yield: 75%. Calc. for $\text{HgCl}_2\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$: C, 25.29; H, 1.92; N, 5.37; S, 6.43; Hg, 38.4. Found: C, 27.47; H, 3.33; N, 5.51; S, 6.60; Hg, 36.9. Hg:S, 0.77; **CdCl₂-2d**: yield: 71%. Calc. for $\text{CdCl}_2\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$: C, 35.16; H, 2.31; N, 4.63; S, 5.29; Cd, 25.3. Found: C, 33.96; H, 2.47; N, 5.89; S, 6.77; Cd, 27.6. Cd:S, 0.93; **HgCl₂-2d**: yield: 79%. Calc. for $\text{HgCl}_2\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$: C, 29.33; H, 2.25; N, 5.26; S, 6.02; Hg, 37.7. Found: C, 29.76; H, 2.39; N, 5.47; S, 6.26; Hg, 40.1. Hg:S, 0.70; **CdCl₂-2f**: yield: 81%. Calc. for $\text{Cd}_3\text{Cl}_6\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}_2$: C, 27.62; H, 1.92; N, 5.37; S, 6.14; Cd, 32.3. Found: C, 27.05; H, 2.17; N, 5.22; S, 6.01; Cd, 32.1. Cd:S, 1.58; **HgCl₂-2f**: yield: 80%. Calc. for $\text{HgCl}_2\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$: C, 27.80; H, 1.93; N, 5.41; S, 6.18; Hg, 38.7. Found: C, 27.53; H, 2.06; N, 5.45; S, 6.36; Hg, 36.7. Hg:S, 0.81; **CdCl₂-2g**: yield: 77%. Calc. for $\text{Cd}_3\text{Cl}_6\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}_2$: C, 29.14; H, 2.24; N, 5.23; S, 5.98; Cd, 31.5. Found: C, 28.41; H, 2.52; N, 5.11; S, 5.85; Cd, 31.3. Cd:S, 1.63; **HgCl₂-2g**: yield: 88%. Calc. for $\text{HgCl}_2\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$: C, 29.33; H, 2.26; N, 5.26; S, 6.02; Hg, 37.7. Found: C, 29.48; H, 2.49; N, 5.34; S, 6.19; Hg, 39.3. Hg:S, 0.83; **CdCl₂-2h**: yield: 95%. Calc. for $\text{CdCl}_2\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3\text{S}$: C, 30.33; H, 1.90; N, 8.85; S, 6.74; Cd, 23.7. Found: C, 29.92; H, 2.17; N, 8.73; S, 6.67; Cd, 23.7. Cd:S, 1.17; **HgCl₂-2h**: yield: 70%. Calc. for $\text{HgCl}_2\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_6\text{S}_2$: C, 33.72; H, 2.11; N, 9.83; S, 7.49; Hg, 23.5. Found: C, 33.11; H, 2.20; N, 9.82; S, 7.75; Hg, 23.7. Hg:S, 0.56; **CdCl₂-2j**: yield: 86%. Calc. for $\text{Cd}_3\text{Cl}_6\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_6\text{S}_2$: C, 25.27; H, 1.72; N, 8.04; S, 6.13; Cd, 32.3. Found: C, 26.05; H, 2.10; N, 8.30; S, 6.40; Cd, 30.1. Cd:S, 1.36; **HgCl₂-2j**: yield: 89%. Calc. for $\text{HgCl}_2\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3\text{S}$: C, 25.44; H, 1.73; N, 8.09; S, 6.17; Hg, 38.7. Found: C, 25.69; H, 1.99; N, 8.22; S, 6.50; Hg, 37.5. Hg:S, 0.78; **CdCl₂-2k**: yield: 44%. Calc. for $\text{Cd}_3\text{Cl}_6\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_6\text{S}_2\text{F}_6$: C, 26.47; H, 1.53; N, 4.75; S, 5.43; Cd, 28.6. Found: C, 26.09; H, 1.70; N, 4.71; S, 5.42; Cd, 27.8. Cd:S, 1.68; **HgCl₂-2k**: yield: 72%. Calc. for

$\text{HgCl}_2\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{SF}_3$: C, 26.63; H, 1.54; N, 4.78; S, 5.46; Hg, 34.2. Found: C, 25.82; H, 1.78; N, 4.71; S, 5.67; Hg, 32.5. Hg:S, 0.80.

2.2. Physical measurements

The EDS spectra were collected using an EDAX micro-analyzer coupled to a scanning electronic microscope (SEM) Quanta 200 (FEY) operated at 20 keV. Elemental analyses were performed with a Leco automatic analyzer CHNS 932 model. ICP metal analyses were carried out with a plasma spectrometer Iris Intrepid from Thermo Elemental. The melting points were determined with a Reichert-Jung rheostat coupled to a Reichert-Thermovar binoculars and a RS-3.722 digital thermometer. The measured melting point values were compared with the corresponding thermogravimetric (TG) curves, which were collected under a nitrogen flow in a TA instrument thermobalance (TG-2950 model) operated in the high-resolution mode. ¹³C CPMAS NMR spectra of both, ligands and complexes were recorded in a Bruker ASX300 (300 MHz) spectrometer.

Infrared spectra were recorded on a FT-IR spectrophotometer (from Atti Mattson, Genesis Series) in the 4000–400 cm⁻¹ spectral range using Nujol mulls to avoid mechano-chemical reactions with the KBr [14]. IR spectra recorded in pressed KBr disks and of the compound dispersed on a KBr window were not similar. Raman spectra were collected by a capillary sample technique using a Perkin-Elmer system 2000 NIR-FT-RAMAN and a Lexel model 98 krypton ion laser ($\lambda = 647.1$ nm). The laser power at the sample surface was restricted to 40 mW. The spectral band pass of the Raman spectrometer was 4 cm⁻¹ and the 90° configuration was used with an incidence angle of 60° on the metal surface when taking surface-enhanced Raman scattering (SERS) spectra.

3. Results and discussion

3.1. On the structure of the used ligands

The considered ligands are neutral molecules with acidic and basic sites. The interaction of these reactive sites within a given molecule determines its conformation (Fig. 2). Such interaction, when it takes place between neighboring molecules, serves to maintain the ligand in a condensed state, for instance, in the solid state [15] or to form complexes with other analog molecules and salts (discussed below).

Since Series 2 ligands concerns 3-monosubstituted 1-furoylthiureas, the available proton on N₃ is involved in an intra-molecular hydrogen bond interaction with the carbonyl group (Fig. 2). This has been confirmed by ¹H NMR data [13], Raman and IR spectra [2] and from the crystal structure of ligand 2b [1]. Such interaction stabilizes an “S”-shaped conformation of C=S and C=O groups related to a maximum value of the O–S distance, two donor sites rich in electron density. This conformer could be appropriate for complex formation through the S atom because it remains practically free of steric impediment from the substituent groups and excludes the possibility of a chelating effect of both donor sites in the coordination process. The

exception within this Series probably corresponds to compound **2j** due to the pyridyl nitrogen participation in a hydrogen bonding interaction with the N₁ proton, which forces the C=S and C=O groups to adopt an “U”-shaped conformation. This is supported by the ligand ¹H NMR spectrum in DMSO-d₆ solution [13] and its Raman and IR spectra in the solid state [2]. Another similar exception could be present in compound **2h** due to a bifurcated hydrogen bond of the N₃ proton with the –NO₂ and –CO groups [16].

For Series 1 ligands, which concerns 3,3-disubstituted furoylthioureas, without proton available on N₃ to participate in hydrogen bonding intra-molecular interactions, an “U”-shaped conformation for the C=O and C=S groups (Fig. 1) is favored. Such conformation has been confirmed for compound **1e**, from its crystal structure [1].

In the formation of complexes between neutral ligands and salts the role of the salt anion is commonly ignored because the ligand-anion interaction is usually weak [17], except for highly polarizing anions [18]. While the metal ion interacts with the nucleophilic centers of the ligand molecule, the anion interaction takes place with the most positive ligand region [17]. For chloride such interaction could involve formation hydrogen bonds, in this case with the ligand acidic NH protons. Such hydrogen bonds involving the Cl[−] anion have been observed, from the crystal structure, for some thiourea derivatives complexes with Cd chloride [19]. For the studied ligand–salt systems, the ligand reactivity might be dominated by its nucleophilic centers with a minor effect from the salt anion. This anion contributes to the complex stability as a whole through the formation of a hydrogen bonds network which link neighboring ligand molecules. From these considerations, the complexes to be studied could be considered as resulting from the ligand–salt interaction as a whole and not only through the involved metal atom.

3.2. General features of the formed complexes

When ethanolic solutions of the considered ligands and of CdCl₂ or HgCl₂ are mixed a slow advance of the complexation reaction is observed with formation of a precipitate. For some ligand–cadmium salt mixtures no formation of precipitate was observed. For these mixtures the ligand–salt interaction could

be too weak to stabilize the complex in the solid state. Once separated and the excess of ethanol evaporated, the resulting precipitated complexes show morphologies that are characteristic of the involved ligand, according to their SEM images. For Series 2 ligands the solid complex usually appears as small needles, while with ligands from Series 1 it appears as globular particles (Fig. 3). This is observed for both CdCl₂ and HgCl₂ complexes. The mercury complexes were insoluble in common organic solvents while the cadmium ones were soluble in DMF and DMSO. The re-crystallization of the formed precipitates to obtain single crystals of good quality for XRD crystal structure determination is now in progress. From the gravimetric data the ligand–salt stoichiometry was preliminarily established (see Section 2.1).

In Table 1 are collected the values obtained for the metal to S atomic ratio, estimated from both elemental chemical-ICP metal analyses and a quantitative evaluation of EDS spectra. All the HgCl₂ complexes show a 1:1 metal–ligand ratio. The exception is the complex HgCl₂–**2h** (1:2 ratio). These values of metal–ligand ratio are similar to those reported for other complexes of metal salts with thiourea derivatives [20]. For the CdCl₂ complexes we obtained more varied metal–ligand ratios, probably related to the nature of the involved ligand (3-monosubstituted or disubstituted, N₃ substituents). Thus, the CdCl₂ complexes with ligands from Series 1 exhibit, without exception, the 2:1 metal–ligand ratio. However, those with ligands from Series 2 show the 3:2 ratio when the N₃ substituent is aromatic (except CdCl₂–**2h**, 1:1) and 1:1 when it is aliphatic. The exception in this last behavior corresponds to the CdCl₂–**2b** complex with a ligand–metal ratio of 2:1. The 2:1 ratio (four compounds) and the 3:2 one (four compounds) are quite atypical, but it is remarkable that they are present in eight of the eleven complexes obtained. There are reported polynuclear structures and clusters for complexes of cadmium salts with thiourea derivatives [19]. It seems, these complexes show certain trend to form polymorphic structures. A precise understanding of these metal–ligand ratios requires determination of the crystal structure for the formed complexes.

Table 1 also collects the chemical yield (%), estimated from the synthesis and the melting point for both ligands and complexes (°C). To those complexes obtained with high yields

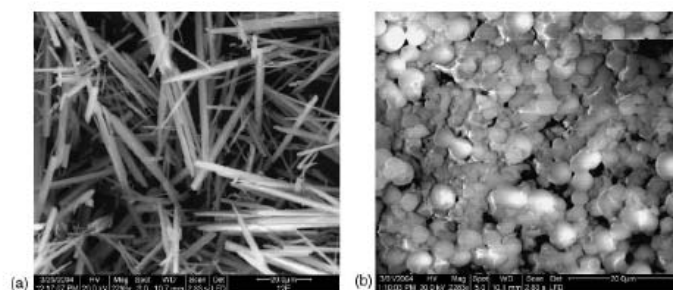


Fig. 3. SEM images of complexes CdCl₂–**2h** (a) and HgCl₂–**1c** (b). The obtained Series 2 complexes show an acicular morphology while Series 1 complexes appear as globular particles.

Table 1
CdCl₂ and HgCl₂ complexes with Series 1 and 2 ligands: chemical yield and physical data

Complex	Synthesis yield (%)	Melting point (°C)	Ligand complex	Colour	M:S atomic ratio
CdCl ₂ -1a	48	120–121	Decomposes at 163	White	2:1
HgCl ₂ -1a	45		71–72	Light yellow	1:1
CdCl ₂ -1b	39	78–79	Decomposes at 155	White	2:1
HgCl ₂ -1b	40		Melts at room temp.	Yellow ochre	1:1
HgCl ₂ -1c	42	140–141	98–99	Yellow	1:1
HgCl ₂ -1d	60	127–128	142–143	Cream	1:1
HgCl ₂ -1e	56	132–133	139–140	Cream	1:1
CdCl ₂ -1f	55	101–102	Decomposes at 166	White	2:1
HgCl ₂ -1f	32		83–84	Light yellow	1:1
CdCl ₂ -2b	47	70–71	Decomposes at 198	White	2:1
HgCl ₂ -2b	81		145–146	White	1:1
CdCl ₂ -2c	69	79–80	Decomposes at 183	Cream	1:1
HgCl ₂ -2c	75		110–111	Cream	1:1
CdCl ₂ -2d	71	129–130	Decomposes at 180	White	1:1
HgCl ₂ -2d	79		138–139	White	1:1
CdCl ₂ -2f	81	114–115	Decomposes at 221	White	3:2
HgCl ₂ -2f	80		124–125	White	1:1
CdCl ₂ -2g	77	114–115	Decomposes at 210	White	3:2
HgCl ₂ -2g	88		149–150	White	1:1
CdCl ₂ -2h	95	162–163	Decomposes at 235	Yellow	1:1
HgCl ₂ -2h	70		Decomposes at 250	Yellow	1:2
CdCl ₂ -2j	86	150–151	Decomposes at 205	White	3:2
HgCl ₂ -2j	89		Decomposes at 280	White	1:1
CdCl ₂ -2k	44	112–113	Decomposes at 215	White	3:2
HgCl ₂ -2k	72		114–115	White	1:1

usually the higher decomposition or melting temperatures were observed, except for CdCl₂-2k. It is remarkable that the ¹H NMR spectrum in DMSO of the free ligand 2k [13] suggests the absence of the intra-molecular hydrogen bridge typical for the Series 2 ligands. These two parameters could be taken as indicators of the stability of the complex in the solid state. From these qualitative criteria, the complexes of higher stability are those formed with ligands from Series 2. The complexes within this series are more stable, on heating, than the corresponding free ligand, which was attributed to the coordination bond with the metal and also to the formation of a network of hydrogen bonds through the salt anion. Complexes from Series 1 ligands show a less regular behavior. HgCl₂-1b, -1c and -1f melt at temperatures lower than that estimated for the corresponding free ligands. These three complexes are obtained with the lowest yields, 40, 42 and 32%, respectively, within the two series of considered complexes. As already mentioned, for some ligand–CdCl₂ mixtures within Series 1 no solid precipitate are obtained, suggesting a low stability of the corresponding complexes. Such behavior could be attributed to the structure adopted by the complex (polymeric or monomeric, discussed below) and other structural features as steric hindering and the nature (aliphatic or aromatic) of the N₃ substituents.

On heating, the ligands melt, preserving their composition and only at a higher temperature their decomposition takes place in a single step (Fig. 4). The melting point corresponds to the rupture temperature of inter-molecular interactions that maintain the ligand molecules together and ordered in the solid state. On complex formation, the coordination bond to the metal, and probably also the hydrogen bonds of neighboring ligand molecules with the salt anion appear as the main driving force

for the complex stability in the solid state. On heating, the rupture of such hydrogen bonds is facilitated, however, the ligand molecules can remain bridged through the coordination bond to the metal atom, hindering, in some cases, the sample melting. This could explain why the formed complexes with CdCl₂ decompose without melt, which suggests that the complex crystallizes with a polymeric structure where neighboring ligand molecules remain bridged by both salt anion and cation. Well different features were observed for complexes with HgCl₂. They show, in general, a definite melting point followed of

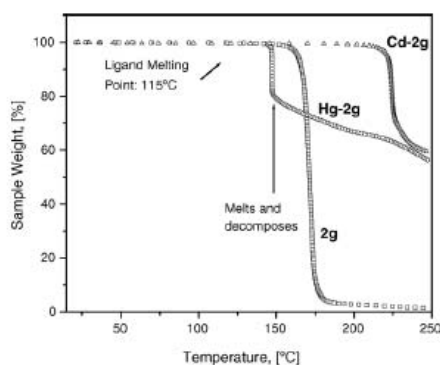


Fig. 4. TG curves of 1-furoyl-3-o-tolylthiourea (2g) and their CdCl₂ and HgCl₂ complexes. Complexes of the studied thiourea derivatives with CdCl₂ decompose without melt.

their thermal decomposition. This fact, together with their relatively low melting point, below 150 °C, suggests that the complexes involving HgCl_2 adopt a monomeric structure where the salt also serves to maintain the ligand molecules together but forming small clusters, which remain aggregated in the solid state through relatively weak interactions between them. On heating, such weak interactions are disrupted and the complex melts.

The TG curves provide additional and valuable information on the complex behavior on heating. For the free ligands, the sample melts without mass loss associated to decomposition, and at a higher temperature, it practically evaporates through a quasi-isothermic process (Fig. 4). For CdCl_2 the complex formation leads to certain ligand stabilization relative to its free state. Compared to the free ligand, the complex decomposes at higher temperature, suggesting the existence of a polymeric structure mediated by the salt, previously mentioned. However, for HgCl_2 both complex and ligand decompose at a similar temperature, which reveals a marked structural difference between these two families of complexes. Once the decomposition process begins, complexes of both CdCl_2 and HgCl_2 , show similar features (Fig. 4), with successive mass loss related to the rupture of bonds around the $\text{N}_2\text{C}=\text{S}-\text{M}$ core. The first mass loss during the complex decomposition elapses through a quasi-isothermic process, in analogy with the free ligand behavior. In this first decomposition step the most volatile fraction of the substituent groups is lost, with formation of a pale yellow solid. The following steps in the decomposition process on heating are similar to those already reported for other thiourea derivatives complexes with salts [19]; procedure that has been used to obtain small (nanometric) particles of CdS and related semiconducting materials.

3.3. Vibrations used as sensor for the complex formation

Raman and IR spectra of thiourea and its derivatives usually result from a pronounced coupling of elemental motions within the molecule. On complex formation the most affected vibrations must be those involving motions of the N–C and C=S bonds and probably also the carbonyl stretching, $\nu(\text{CO})$, which has proved to be a vibration very sensitive to the ligand conformation [2]. For N–C and C=S bonds the observed fundamentals involve six different of such motions, i.e. $\nu(\text{C}=\text{S})$: CS stretch; $\nu_3(\text{NC})$: N_2C symmetric stretch; $\nu_{\text{as}}(\text{NC})$: N_2C asymmetric stretch; $\delta(\text{NCN})$: NCN bend; $\delta(\text{CS})$: CS bend; $\pi(\text{CS})$: out-of-plane bend. In compounds containing the thioamide group (HNCS) these fundamentals are known as “thioamide” bands: I–IV [20–22]. These bands have a large contribution from: $\nu(\text{C}=\text{N})$ (I), $\nu(\text{C}=\text{N}) + \nu(\text{C}=\text{S})$ (II), $\nu(\text{C}=\text{N}) + \nu(\text{C}=\text{S})$ (III) and $\nu(\text{C}=\text{S})$ (IV) motions and are usually reported around 1470, 1250, 1080 and 750 cm^{-1} , respectively [22]. The assignment of the bending modes usually is less conclusive and sometimes ignored. For thiourea, for instance, $\delta(\text{NCN})$ has been estimated [23] and assigned [24] at different frequency values within the 610–400 cm^{-1} interval. For $\delta(\text{C}=\text{S})$ the estimated and assigned values are close to 400 cm^{-1} [24], while $\pi(\text{CS})$ has been reported as a medium intensity band in the 636–570 cm^{-1} region [19,23].

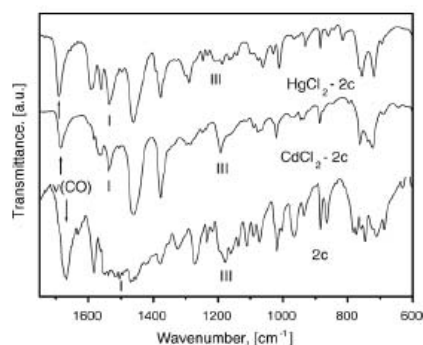


Fig. 5. FT-IR spectra of 1-furoyl-3-furfurylthiourea (2c) and their CdCl_2 and HgCl_2 complexes in the 1800–600 cm^{-1} region. Indicated are the carbonyl vibration, $\nu(\text{CO})$, and the thioamide bands I and III.

The complex formation results from the interaction of the ligand with the metal salt as a whole, producing a global change of the electronic structure of both, particularly in the ligand. It is observed in the IR and Raman spectra as displacements and variations in the relative intensity of numerous bands (Figs. 5–7). On a metal coordination at S atom of a thiourea derivative a charge transfer from the ligand to the metal must be observed reducing the double bond character of the C=S bond. This charge transfer is usually related to the observed frequency shift of band IV on complex formation [5,6,21,22,25]. The coordination bond at the S atom induces a re-ordering of the electronic density within the ligand, which mainly affects the $\text{N}_2\text{C}=\text{S}$ core. In addition to the band IV displacement, the N–C bond gains in electron density, raising its bond character and changing the frequency of those fundamentals involving its stretching motion (thioamide bands I–III) (Fig. 5).

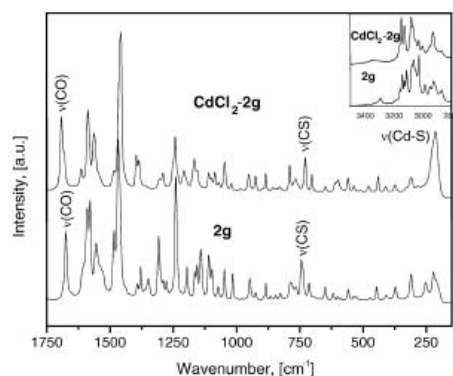


Fig. 6. FT-Raman spectra of 1-furoyl-3-o-tolylthiourea (2g) and its CdCl_2 complex in the 1800–200 cm^{-1} region. Inset: 3400–2800 cm^{-1} region, where the N–H stretching vibration appears.

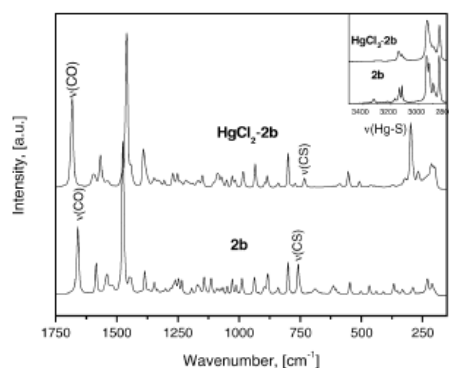


Fig. 7. FT-Raman spectra of 1-furoyl-3-cyclohexylthiourea (**2b**) and its HgCl_2 complex in the $1800\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ region. Inset: $3400\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ region, where the N–H stretching vibration appears.

Probably the best sensor for the metal coordination at S atom of the thiocarbonyl group in the studied ligand–salt systems is the appearance of the metal–ligand stretching vibration, $\nu(\text{M}–\text{S})$. This vibration has been found between 300 and 200 cm^{-1} for metal salts complexes with thiourea and related analogs [6,26]. Its absorption frequency could be used to evaluate the ligand–metal bond strength.

In principle, the $\nu(\text{N}–\text{H})$ and $\delta(\text{N}–\text{H})$ vibrations could be used as sensor of the complexation process, despite, their absorption frequency results from a combination of two opposite effects: (a) an increase in the N atom electronegativity when the thiocarbonyl group forms a coordination bond with the salt cation; (b) the participation of acidic NH protons in hydrogen bonds with the salt anion. This could explain the reported complexity for the vibrational spectra of thiourea and its complexes with salts in the spectral region where the $\nu(\text{N}–\text{H})$ vibration falls and also the observed spectra dependence of the used salt anion [27].

In Raman and IR spectra of thiourea derivatives and their complexes a pronounced band overlapping appears, mainly due to vibrations from substituent groups. Despite the complexity of the spectra, those bands of higher sensitivity to the complex formation could be assigned comparing Raman and IR spectra from both, the ligand and the complex. In Raman spectra vibrations involving motions of heavy atoms (with an easily polarizable electronic structure, S and metal atoms, for instance), produce Raman dispersion peaks of relatively high intensity, while vibrations from light atoms are related to weak Raman signals. The inverse is valid for IR spectra where the band intensity is dominated by the dipole moment from the vibrating bonds. In this sense Raman and IR spectroscopies are complementary techniques. Comparing Raman and IR spectra the vibrational pattern of the studied series of 1-furoylthioureas (Series 1 and 2) has been evaluated and the main bands related to motions within the $\text{N}_3\text{--C--S}$ core assigned [2]. Such procedure is now used in the study of their complexes with CdCl_2 and HgCl_2 . Particularly, IR

spectra were used to evaluate the variation in those vibrations involving the motion of light atoms while the low frequency region, below 800 cm^{-1} was studied from Raman spectra. In this region fall those vibrations containing motions involving the heavy atoms.

3.4. IR spectra of the complexes

Fig. 5 shows typical IR spectra of the free ligand and of their complexes with CdCl_2 and HgCl_2 . The IR spectra obtained are rich in absorption bands from vibrations within the substituent groups. In Table 2 are reported the absorption frequency of those IR bands that serve as sensor for the complex formation. The frequency values for bands I–III correspond to previous assignment of those fundamentals for the free ligands [2]. There are not significant variations in the IR frequencies of these bands related to the observed metal–ligand ratio and nature of the N_3 substitution in the thioureido core. The region of the N–H stretching vibrations appears with a pronounced overlapping due to intermolecular hydrogen bond interactions and interference with the C–H stretching modes from the sample support (Nujol) and also from $\delta(\text{N}–\text{H})$ overtones. For that reason we have made the $\nu(\text{N}–\text{H})$ assignments on base both spectra, IR and Raman (Figs. 6 and 7, insets). In Raman spectra, although the N–H stretching vibrations appear as weak peaks, this region practically remains free of interferences. On complex formation the absorption pattern above 3200 cm^{-1} , assigned to weakly associated N–H protons shows a definite trend to a high frequency shift, which is interpreted as a weakening of their hydrogen bond interaction on complex formation. A positive shift of these absorptions is usually regarded as signifying that the ligand is not N-bonded [20]. The observed frequency shift is also accompanied by a lowering in the band intensities (Figs. 6 and 7, insets), probably related to the interaction of the weakly associated N–H with the salt anion. The absorption region $3159\text{--}3102\text{ cm}^{-1}$ assigned to the $\nu(\text{N}–\text{H})$ motion from strongly associated N–H protons does not show a regular variation, probably related to the above-mentioned competitive effects of a higher N_1 electronegativity and the weakening of their hydrogen bond interaction on complex formation. For Series 2 ligands, for instance, the intra-molecular bridge $\text{N}_3\text{--H}\cdots\text{O}=\text{C}$ results slightly weakened but the S-shaped conformation for the ligand remains on the formed complex.

The observed absorption frequency for the carbonyl vibration, $\nu(\text{CO})$ (Table 2) discards the possibility of metal coordination through the $\text{C}=\text{O}$ group. The participation of the carbonyl group in the coordination process supposes a pronounced decrease in the $\nu(\text{CO})$ absorption frequency, which was not observed except for $\text{CdCl}_2\text{--}2\text{k}$. It seems that the interaction between the ligand and the CdCl_2 in this complex is different with respect to the rest of the ligands of Series 2 (see Section 3.2). For the remaining ligands of both series, on complex formation the $\nu(\text{CO})$ vibration increases its absorption frequency, which was attributed to a strong induced effect related to the metal coordination at S atom. The above-mentioned weakening of the $\text{N}_3\text{--H}\cdots\text{O}=\text{C}$ bridge for Series 2 ligands probably is related to this coordination induced effect. For free ligands, compounds

Table 2

Series 1 and 2 ligands and their CdCl₂ and HgCl₂ complexes: frequency of IR bands in 3400–1100 cm⁻¹ region

Sample	ν_{NH}	$\nu_{\text{C=O}}$	Thioureido bands		
			I	II	III
1a	3354(w), 3213(w)	3147(w), 3131(w)	1657(s)	1522(s)	^a 1176(s)
CdCl ₂ –1a	3364(w), 3216(w)	3144(w), 3119(w)	1694(m)	1531(s)	^a 1186(m)
HgCl ₂ –1a	3220(w)	3131(w), 3115(w)	1694(s)	1541(s)	^a 1180(m)
1b	3361(w)	3137(w)	1667(s)	1531(s)	1353(w) 1177(s)
CdCl ₂ –1b	3367(w), 3282(w)	3118(w)	1693(m)	1538(s)	1349(w) 1186(s)
HgCl ₂ –1b	^a	3131(w)	1698(s)	1545(s)	1353(w) 1182(m)
1c	3300(w)	3129(w), 3115(w)	1697(s)	1502(s)	^a
HgCl ₂ –1c	3308(w)	3146(w), 3119(w)	1709(s)	1504(s)	^a
1d	3371(w)	3136(w), 3117(w)	1709(s)	1525(s)	1348(w) 1195(m)
HgCl ₂ –1d	3385(w)	3129(w)	1718(s)	1527(s)	1344(w) 1204(m)
1e	3378(w)	3148(w), 3109(w)	1666(s)	1507(s)	1351(w) 1185(m)
HgCl ₂ –1e	3384(w)	3135(w), 3116(w)	1714(s)	1512(s)	1331(w) 1207(m)
1f	3371(w)	3151(w), 3111(w)	1674(s)	1507(s)	^a 1187(s)
CdCl ₂ –1f	^a	3149(w), 3114(w)	1693(m)	1522(s)	^a 1187(s)
HgCl ₂ –1f	3374(w)	3145(w), 3115(w)	1703(s)	1536(s)	^a 1219(m)
2b	3318(w)	3139(w), 3121(w)	1666(s)	1515(s)	1345(w) 1193(s)
CdCl ₂ –2b	3339(w)	3140(w), 3114(w)	1681(s)	1517(s)	1349(w) 1199(s)
HgCl ₂ –2b	3325(w)	3145(w), 3121(w)	1688(s)	1531(s)	1349(w) 1215(m)
2c	3270(w)	3133(w), 3114(w)	1667(s)	1507(s)	^a 1178(s)
CdCl ₂ –2c	3318(w) 3266(w)	3148(w), 3121(w)	1685(s)	1537(s)	^a 1192(s)
HgCl ₂ –2c	3261(w)	3147(w), 3123(w)	1691(s)	1537(s)	^a 1209(s)
2d	3271(w)	3129(w), 3115(w)	1667(s)	1504(s)	1329(w) 1178(s)
CdCl ₂ –2d	3279(w)	3121(w), 3102(w)	1682(s)	1537(s)	1331(w) 1188(m)
HgCl ₂ –2d	3275(w)	3124(w)	1693(s)	1537(s)	^a 1199(m)
2f	3355(w), 3293(w)	3142(w), 3122(w)	1669(s)	1525(s)	1354(w) 1166(s)
CdCl ₂ –2f	3348(w), 3302(w)	3148(w), 3124(w)	1681(s)	1536(s)	1352(w) 1176(m)
HgCl ₂ –2f	3350(w), 3301(w)	3147(w), 3119(w)	1692(s)	1538(s)	1339(w) 1169(m)
2g	3289(w)	3142(w), 3126(w)	1672(s)	1522(s)	^a 1165(s)
CdCl ₂ –2g	3349(w), 3289(w)	3147(w), 3128(w)	1688(s)	1536(s)	^a 1171(m)
HgCl ₂ –2g	3294(w)	3138(w), 3122(w)	1688(s)	1536(s)	^a 1171(m)
2h	3399(w), 3255(w)	3147(w), 3129(w)	1681(s)	1507(s)	1352(w) 1165(m)
CdCl ₂ –2h	3405(w), 3255(w)	3150(w), 3125(w)	1701(s)	1522(s)	1351(w) 1179(m)
HgCl ₂ –2h	3391(w), 3259(w)	3136(w)	1694(s)	1531(s)	1346(w) 1181(m)
2j	3249(w)	3138(w), 3119(w)	1701(s)	1527(s)	1319(w) 1208(s)
CdCl ₂ –2j	3254(w)	3128(w)	1709(s)	1527(s)	1322(w) 1213(m)
HgCl ₂ –2j	3256(w)	3128(w), 3113(w)	1725(s)	1532(s)	1325(w) 1223(m)
2k	3321(w), 3274(w)	3151(w), 3129(w)	1667(s)	1531(s)	1336(w) 1179(s)
CdCl ₂ –2k	3322(w), 3275(w)	3159(w), 3129(w)	1649(s)	1535(s)	1333(w) 1200(s)
HgCl ₂ –2k	3323(w), 3277(w)	3163(w), 3139(w)	1692(s)	1536(s)	1333(w) 1190(s)

Intensity: s, strong; m, medium; w, weak.

^a Not assigned.

from Series 1 and 2 have the $\nu(\text{CO})$ absorption in well-separated region due to the existence of that intra-molecular bridge. For Series 1 this vibration falls at the 1704–1652 cm⁻¹ interval. While for Series 2 it is observed at relatively narrow spectral region, from 1675 to 1659 cm⁻¹ [2]. For the formed complexes such regularity remains but with certain shift to higher frequencies (Table 2). Within Series 2 ligands the exception is found in the complexes formed with 2j, which have its $\nu(\text{CO})$ absorption above 1700 cm⁻¹ (Table 2). This ligand adopts an “U”-shaped conformation of the C=S and C=O groups due to formation of a hydrogen bridge between pyridyl nitrogen and the N₃ proton. It seems, such intra-molecular bridge remains in the formed complex.

Below 1600 cm⁻¹ fall the thioamide bands I–III (Fig. 5), which are particularly intense in IR spectra. This facilitates their

identification within a region rich in IR absorptions. These bands contain the contribution from the $\nu(\text{C}=\text{N})$ motion but strongly mixed with other vibrations, mainly from N–H bending and C=S stretching motions. In Table 2 are collected the observed frequency values for these bands. Since IR spectra were recorded on samples supported in paraffin (Nujol), in some cases band II was interfered by a band from paraffin around 1380 cm⁻¹ and was not properly assigned. The bands I and III are found at higher frequencies in the IR spectra of the complexes respect to the free ligand. This expected increase in frequency can be explained as resulting from a higher double bond character of the $\nu(\text{N}=\text{C})$ vibration upon complex formation. The positive frequency shifts are bigger for HgCl₂ complexes, due to the stronger bond with the mercury salt, and particularly, the strength of the Hg–S bond respect to the Cd–S one (discussed below).

Table 3
Series 1 and 2 ligands and their CdCl₂ and HgCl₂ complexes: frequency of Raman bands in 800–200 cm⁻¹ region

Sample	Thiourea band IV	$\pi(\text{C}=\text{S})$	$\delta(\text{C}=\text{S})$	$\delta(\text{N}-\text{C}-\text{N})$	$\nu(\text{M}-\text{S})$
1a	699(m)	598(w)	369(w)	^a	–
CdCl ₂ –1a	693(m)	607(w)	^a	^a	231(w)
HgCl ₂ –1a	690(m)	^a	^a	^a	^a
1b ^b	693(m)	530(w)	358(w)	305(w)	–
CdCl ₂ –1b	686(m)	^a	^a	^a	235(w)
1c	710(m)	565(w)	356(w)	310(w)	–
HgCl ₂ –1c	702(m)	^a	^a	^a	266(m)
1d	713(m)	551(w)	360(w)	292(w)	–
HgCl ₂ –1d	692(m)	546(w)	360(w)	322(w)	288(m)
1e	701(m)	557(w)	351(w)	291(w)	–
HgCl ₂ –1e	685(m)	557(w)	351(w)	^a	290(m)
1f	709(m)	548(w)	357(w)	291(w)	–
CdCl ₂ –1f	709(m)	544(w)	358(w)	303(w)	228(w)
HgCl ₂ –1f	702(m)	534(w)	^a	^a	290(m)
2b	759(m)	547(w)	367(w)	289(w)	–
CdCl ₂ –2b	750(m)	549(w)	366(w)	305(w)	208(w)
HgCl ₂ –2b	733(m)	554(w)	^a	^a	298(m)
2c	749(m)	595(w)	355(w)	295(w)	–
CdCl ₂ –2c	736(m)	599(w)	359(w)	305(w)	221(m)
HgCl ₂ –2c	723(m)	599(w)	366(w)	^a	297(m)
2d	750(m)	596(w)	356(w)	310(w)	–
CdCl ₂ –2d	737(m)	615(w)	^a	307(w)	219(m)
HgCl ₂ –2d	724(m)	^a	^a	^a	295(m)
2f	743(m)	535(w)	378(w)	340(w)	–
CdCl ₂ –2f	726(m)	536(w)	382(w)	357(w)	212(m)
HgCl ₂ –2f	710(m)	535(w)	379(w)	^a	302(m)
2g	744(m)	558(w)	372(w)	310(w)	–
CdCl ₂ –2g	728(m)	559(w)	373(w)	310(w)	214(m)
HgCl ₂ –2g	721(m)	565(w)	374(w)	326(w)	298(m)
2h	760(m)	530(w)	363(w)	301(w)	–
CdCl ₂ –2h	747(w)	531(w)	367(w)	293(w)	229(m)
HgCl ₂ –2h	746(m)	536(w)	370(w)	^a	260(m)
2j	796(m)	593(w)	358(w)	305(w)	–
CdCl ₂ –2j	791(w)	604(w)	360(w)	312(w)	207(m)
HgCl ₂ –2j	782(m)	^a	360(w)	307(w)	285(m)
2k	748(m)	537(w)	375(w)	311(w)	–
CdCl ₂ –2k	737(m)	544(w)	372(w)	317(w)	222(m)
HgCl ₂ –2k	719(m)	540(w)	379(w)	326(w)	300(m)

Intensity: s, strong; m, medium; w, weak.

^a Not assigned.

^b The Raman spectrum of its complex with HgCl₂ was not possible to be recorded.

3.5. Raman spectra of the complexes

Figs. 6 and 7 show typical Raman spectra for the studied thiourea derivatives and their complexes with CdCl₂ and HgCl₂. Table 3 contains the frequency of the main Raman dispersion lines observed in the 800–200 cm⁻¹ spectral region, for both ligands and complexes, and their assignment. These Raman lines correspond to thioamide band IV (with a dominant contribution from $\nu(\text{C}=\text{S})$), $\pi(\text{C}=\text{S})$, $\delta(\text{C}=\text{S})$, $\delta(\text{N}-\text{C}-\text{N})$ and $\nu(\text{M}-\text{S})$. This last vibration appears as the most conclusive evidence on the metal coordination to the thiocarbonyl group and its frequency results particularly informative on the strength of the metal–ligand bond. These absorption frequency values agree with those reported in the literature [26]. The assignment proposed in Table 3 has a relatively high level of certainty, par-

ticularly for $\nu(\text{C}=\text{S})$ (band IV) and $\nu(\text{M}-\text{S})$ vibrations, which produce medium intensity Raman signals, well resolved from the spectra background. In Raman spectra this region remains practically free of vibrations from the substituent groups.

On complex formation, band IV shows the expected frequency downshift, which amounts, on average, 9 and 19 cm⁻¹ for CdCl₂ and HgCl₂, respectively. Similar shifts have been reported for analogous complexes with other thiourea derivatives [5,22,25]. This difference in frequency displacement between these two salts is probably related to a best ligand–salt softness coupling for HgCl₂, between Hg(II) (a soft acid) and the S atom from the thiocarbonyl group (a soft base). The low energy unoccupied orbitals on the mercury ion appear particularly appropriate to receive electrons from the thiocarbonyl group through the S atom, removing a relatively large electron density from the C=S bond and lowering the $\nu(\text{C}=\text{S})$ stretching frequency. This vibration falls in slightly different spectral region for the free ligands. It was observed at 713–693 cm⁻¹ and 796–723 cm⁻¹ intervals for Series 1 and 2, respectively [2]. Such regularity prevails in the formed complexes where for Series 1 this vibration is observed from 709 to 683 cm⁻¹ while for Series 2 it is found from 747 to 706 cm⁻¹ (Table 3). The exception corresponds to 2j where in the free ligand and its complexes, the band IV is observed at relatively high frequency. It seems that the hydrogen bond bridge between N₁ proton and the pyridyl nitrogen leads to a higher electronegativity of N₁, restricting the thioamide resonance and favoring the retention of a high electron density in the C=S double bond, even in the formed complex. An analogous interpretation can be used to understand the relatively high frequency values of this vibration (band IV) in the remaining complexes from Series 2 ligands due to the bridge formed between the carbonyl group and the N₃ proton. Within the complexes formed with a given series of ligands, certain substituent dependence was observed. For instance, within Series 1 the complex formation with HgCl₂ is related to a relatively small $\nu(\text{C}=\text{S})$ frequency shift, particularly for aromatic substituent at N₃ (1c–f) and with CdCl₂ no solid complexes were obtained except for 1f but without a definite band IV frequency displacement (Table 3). For an aliphatic substituent at N₃ (1a and b) the ligand forms a solid precipitate also with CdCl₂.

The frequency shift of band IV on complex formation is usually accompanied of a reduction in its intensity (Figs. 6 and 7) which could be attributed to the charge removing from the C=S bond due to the coordination bond with the metal. This effect is more pronounced for those complexes formed with HgCl₂ corroborating the higher softness coupling between this salt and the studied ligands. The intensity reduction of this band by the formation of a coordination bond at S atom provides an additional criterion for its assignment.

According to the $\nu(\text{M}-\text{S})$ vibration, the complexes formed with CdCl₂ are weaker than those obtained with HgCl₂, for both Series 1 and 2 ligands. For complexes from Series 2 ligands and CdCl₂ this vibration is observed from 229 to 207 cm⁻¹ while for HgCl₂ it is found at higher frequencies, from 302 to 260 cm⁻¹. In average, these complexes have their $\nu(\text{M}-\text{S})$ vibration at 216 and at 292 cm⁻¹, respectively, which means a frequency difference of 76 cm⁻¹. It seems that the absorption frequency of

this vibration depends of the fitting between the softness of the involved basic and acidic species. In accordance with this criterion, the most stable complexes at the S site must be those formed with HgCl_2 . For this salt and Series 1 ligands the $\nu(\text{M}-\text{S})$ motion for the formed complexes appears at a high frequency, on average at 283 cm^{-1} . Within a given series this metal–ligand stretching also shows certain dependence on the substituent at N_3 (Table 3), confirming that the ligand nucleophilic character at the S atom results modulated by the substituent nature. The peaks from the $\nu(\text{M}-\text{S})$ motion results more intense for complexes formed with HgCl_2 as a consequence of the great electronic density of the mercury atom that acts as a strong center of dispersion.

Below 600 cm^{-1} the Raman spectra show several low intensity peaks (Figs. 6 and 7). For the free ligand, comparing IR and Raman spectra, those peaks with a dominant contribution from $\pi(\text{CS})$, $\delta(\text{CS})$ and $\delta(\text{NCN})$ motions were tentatively assigned [2]. Such assignment is now extended to their complexes with CdCl_2 and HgCl_2 . Unlike thioamide band IV and the $\nu(\text{M}-\text{S})$ motion, these bending modes do not show a regular variation on complex formation, probably due to their mixture with other low frequency motions.

As in the IR spectra, some other Raman peaks of the ligands vary their position and intensity on the complexation. This fact supports the above-mentioned hypothesis regarding to some global change generated in the electronic structure of the ligand on complex formation with the salt.

3.6. ^{13}C CPMAS NMR spectra

The free ligands are soluble in DMSO facilitating their ^1H and ^{13}C NMR study in DMSO- d_6 [13]. However, their complexes with CdCl_2 and HgCl_2 are unstable in this solvent, probably due to its interaction with the salt, inducing the complex decomposition. From this fact, representative samples of complexes with CdCl_2 were studied using ^{13}C CPMAS NMR spectra. These spectra appear as a set of broad peaks, with certain overlapping in some spectral regions. Fortunately, those peaks corresponding to carbonyl and thiocarbonyl groups can be unequivocally identified, and their chemical shift estimated. In Table 4 are collected the ^{13}C chemical shift for these two groups, before and after the complex formation. Data for the free ligands in DMSO- d_6 solution [13] have been included for comparison. The ^{13}C chemical shifts for the free ligand, both in solution and in the solid state are similar, suggesting that the aggregation state has a minor effect on the electronic structure of the ligand. It seems, those conformers present in DMSO solution, related to certain intra-molecular interactions, prevail in the solid state.

Upon complexation with CdCl_2 the ^{13}C signal from $\text{C}=\text{S}$ carbon shifts to low frequency compared to the free ligand (Table 4). That shift is attributed to the charge re-distribution within the thiourea core on formation of the coordination bond. The electron donation from the ligand to the metal leads to a decrease in the electron density in the $\text{C}=\text{S}$ bond, which induces an $\text{N}\rightarrow\text{C}$ charge movement, favoring certain double bond character for the $\text{N}-\text{C}$ bond. However, the observed shifts are relatively

Table 4
Series 1 and 2 ligands and some of their complexes with CdCl_2 : ^{13}C CPMAS NMR chemical shifts (δ), in ppm for $\text{C}=\text{O}$ and $\text{C}=\text{S}$ groups

Sample	^{13}C CPMAS NMR (ppm)	^{13}C NMR in DMSO- d_6 ^a (ppm)		
	$\delta(\text{C}=\text{O})$	$\delta(\text{C}=\text{S})$	$\delta(\text{C}=\text{O})$	$\delta(\text{C}=\text{S})$
1a	155.9	176.9	153.8	177.5
CdCl_2 -1a	156.3	176.4	—	—
1b	153.9	178.7	154.4	179.1
CdCl_2 -1b	157.8	176.9	—	—
2c	158.0	179.8	157.3	179.9
CdCl_2 -2c	158.2	179.3	—	—
2f	157.0	175.7	157.2	178.4
CdCl_2 -2f	158.1	175.6	—	—
2g	156.5	176.3	157.4	179.3
CdCl_2 -2g	157.9	175.5	—	—
2h	157.3	181.2	157.3	180.3
CdCl_2 -2h	156.9	177.2	—	—
2j	153.6	178.9	157.3	178.0
CdCl_2 -2j	153.3	175.1	—	—

^a For comparison, data for the free ligands in DMSO- d_6 solution [13] have been included.

small, which was interpreted as formation of a relatively weak coordination bond. This result agrees with the above-discussed information derived from Raman spectra of both free ligands and complexes. The higher shifts of this signal are observed for complexes with 2h and 2j ligands. For these ligands, the $-\text{NO}_2$ and pyridyl group, respectively, are involved in a hydrogen bond interaction with the N_1 proton. This favors an increase in the electronegativity of this nitrogen atom affecting the electron density around the thiocarbonyl carbon. The ^{13}C NMR signal from the carbonyl group appears with a low sensitivity to the coordination bond at the S atom, with an irregular variation within the studied ligands and complexes, unlike the observed behavior from IR and Raman spectra.

3.7. Correlation of Raman and IR spectra of the complexes with the reported behavior of the ligands as ionophores

The studied thiourea derivatives have been tested as ionophores in ion selective electrodes for $\text{Cd}(\text{II})$ and $\text{Hg}(\text{II})$ [1]. The best performance is reported for compounds of Series 2, according to their sensitivity. This result agrees with those observed in Raman spectra, because the change in the $\nu(\text{CS})$ stretching frequency of the ligand on complex formation appears more significant (a stronger complex is probably formed) for compounds of this Series. Thus, the obtained complexes of HgCl_2 with ligands of Series 2 exhibit double negative shift of the band IV respect to those formed with ligands from Series 1 (average from 24 to 12 cm^{-1}). For CdCl_2 complexes the same regularity is observed (average from 12 to 4 cm^{-1}). This also agrees with the higher chemical yield during the complex synthesis for the two salts with ligands from Series 2.

According to the above-discussed experimental facts, the suitability of a given thiourea derivative, within the studied series of ligands, as ionophore in ISEs applications, could be estimated from the following parameters on complex formation: (a)

frequency and intensity of the $\nu(\text{C}=\text{S})$ and $\nu(\text{M}-\text{S})$ vibrations in the Raman spectra; (b) frequency displacement of the bands I–III; (c) chemical yield obtained during the complex synthesis, but with a minor predictive value because this parameter shows certain dependence of other ligand features (e.g. steric factor, solubility). Such information could be used for a preliminary selection of a given ligand as ionophores for the studied metal ions ($\text{Cd}(\text{II})$ and $\text{Hg}(\text{II})$).

4. Conclusions

The studied series of 3-monosubstituted and 3,3-disubstituted 1-furoylthioureas behave as neutral ligands to form complexes with CdCl_2 and HgCl_2 . These ligands are neutral molecules with acidic and basic sites, which favor their interaction with both, the salt anion and cation, stabilizing the formed complexes. According to IR and Raman spectra the strongest metal–ligand interaction is observed for complexes with HgCl_2 , probably related to an optimal fitting between the softness of the involved acidic and basic species. The relatively low thermal stability of HgCl_2 complexes, compared with those formed with CdCl_2 could be attributed to a different packing in the solid state, for instance, as monomeric units, instead of the polymeric structure expected for these last ones. On complex formation those intra-molecular hydrogen bridges observed in the free ligand in solution are preserved reducing the possibility of the carbonyl group participation in the complexation process. The IR, Raman and NMR data obtained corroborate this ligand behavior. The obtained structural information on the studied CdCl_2 and HgCl_2 complexes with 1-furoylthioureas helps to understand the reported behavior of these ligands in ion selective electrodes.

Acknowledgements

O.E.H. thanks Faculty of Sciences (University of Cadiz, Spain), through its PhD program, the access to experimental facilities. E.R. acknowledges the financial support provided by CLAF to carry out research activities on molecular materials. E.O.S acknowledges PROMEP project given by Hidalgo State Autonomous University (Mexico). The authors thank C. Vazquez from IIM (UNAM, Mexico) for TGA data acquisition.

References

- [1] E. Otazo-Sánchez, L. Pérez-Marín, O. Estévez-Hernández, S. Rojas-Lima, J. Alonso-Chamarro, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 (2001) 2211.
- [2] O. Estévez-Hernández, E. Otazo-Sánchez, J.L. Hidalgo-Hidalgo de Cisneros, I. Naranjo-Rodríguez, E. Reguera, Spectrochim. Acta A 62 (2005) 966.
- [3] L. Beyer, E. Hoyer, H. Hartman, J. Liebscher, Z. Chem. 21 (1981) 81.
- [4] P. Mühl, K. Gloe, F. Dietze, E. Hoyer, L. Beyer, Z. Chem. 26 (1986) 81.
- [5] V. Carcu, M. Negoitu, T. Rosu, S. Serban, J. Therm. Anal. Calorim. 61 (2000) 935.
- [6] D. Gambino, E. Kremer, E.J. Baran, Spectrochim. Acta A 58 (2002) 3085.
- [7] K.R. Koch, Coord. Chem. Rev. 216–217 (2001) 473.
- [8] L.C.R. dos Santos, J.Q. Caluete, A.G. de Souza, Thermochim. Acta 292 (1997) 71.
- [9] V. Venkataramanan, M.R. Srinivasan, H.L. Bhat, J. Raman Spectrosc. 25 (1994) 805.
- [10] V. Venkataramanan, H.L. Bhat, M.R. Srinivasan, P. Ayyub, M.S. Multan, J. Raman Spectrosc. 28 (1997) 779.
- [11] M. Stoev, S. Ruseva, B. Keremidchieva, Monatsh. Chem. 125 (1994) 1215.
- [12] M. Stoev, S. Ruseva, Monatsh. Chem. 125 (1994) 599.
- [13] E. Otazo-Sánchez, P. Ortiz-del-Toro, O. Estévez-Hernández, L. Pérez-Marín, I. Goicochea, A. Cerón-Beltrán, J.R. Villagomez-Ibarra, Spectrochim. Acta A 58 (2002) 2281.
- [14] J.E. Stewart, J. Chem. Phys. 26 (1957) 248.
- [15] P. Bombicz, I. Munkainen, M. Krunk, T. Leskelä, J. Madarász, L. Niinistö, Inorg. Chim. Acta 357 (2004) 513.
- [16] A. Dago, M.A. Simonov, E.A. Pobedinskaya, A. Martin, A. Macías, Kristallografiya 32 (1987) 1024.
- [17] P. Ortiz, J. Fernández-Bertrán, E. Reguera, Spectrochim. Acta A 61 (2005) 1977.
- [18] J. Fernández, E. Reguera, P. Ortiz, Spectrochim. Acta A 57 (2001) 2607.
- [19] M.J. Moloto, M.A. Malik, P. O'Brien, M. Motevali, G.A. Kolawole, Polyhedron 22 (2003) 595.
- [20] Z. Popovic, D. Matkovic-Calogovic, Z. Soldin, G. Pavlovic, N. Davidovic, D. Vikić-Topić, Inorg. Chim. Acta 294 (1999) 35.
- [21] A. Moshen, M.E. Omar, S.A. Osman, Pharmazie 28 (1973) 30.
- [22] E.S. Raper, J.R. Creighton, N.R. Bell, W. Clegg, L. Cucurull-Sánchez, Inorg. Chim. Acta 277 (1998) 14.
- [23] Y. Mido, I. Kitagawa, M. Hashimoto, H. Matsuura, Spectrochim. Acta A 55 (1999) 2623.
- [24] A. Vijay, D.N. Sathyanarayana, Spectrochim. Acta A 49 (1993) 1565.
- [25] G.M.S. El-Baby, B.A. El-Sayed, A.A. Shabana, Vib. Spectrosc. 31 (2003) 101.
- [26] R.H. Prince, Comprehensive Coordination Chemistry, Pergamon Press, Oxford, 1987, p. 56.
- [27] J.M. Alía, H.G.M. Edwards, M.D. Stoev, Spectrochim. Acta A 55 (1999) 2423.



A Raman and infrared study of 1-furoyl-3-monosubstituted and 3,3-disubstituted thioureas

O. Estévez-Hernández^{a,b}, E. Otazo-Sánchez^c, J.L. Hidalgo-Hidalgo de Cisneros^b,
I. Naranjo-Rodríguez^b, E. Reguera^{a,*}

^a Instituto de Materiales y Reactivos (IMRE), Universidad de la Habana, San Lázaro s/n Vedado, 10400 La Habana, Cuba

^b Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, Apdo. 40, 11510 Puerto Real, Cádiz, España, Spain

^c Centro de Investigaciones Químicas (CIQ), Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5, Colonia Ciudad Universitaria, 42074 Pachuca, México

Received 22 November 2004; accepted 7 April 2005

Abstract

Raman and IR spectra of two series of 1-furoylthiourea derivatives (19 compounds) were recorded and compared in order to identify the vibrations, which involve contributions from motions within the thioureido (NCSN) core. This procedure allowed an unequivocal identification of the $\nu(\text{C}=\text{S})$ vibration in these spectra. In 3-monosubstituted furoylthioureas (Series 2) the carbonyl group and the proton on N₃ are engaged in a strong hydrogen bond interaction. This leads to an “S”-shaped conformation of the C=O and C=S groups where these donor sites reach a maximum separation. In this conformation, the $\nu(\text{C}=\text{O})$ vibration is not influenced by the substituent. In the absence of that hydrogen bridge, in 3,3-disubstituted thiourea derivatives (Series 1), the C=O and C=S groups adopt an “U”-shaped conformation. In this conformation, the $\nu(\text{C}=\text{O})$ vibration shows a pronounced substituent dependence. These thiourea derivatives have been tested as ionophores for heavy-metal ion selective electrodes and their behavior in that sense correlates with the observed Raman and IR absorptions. The best performance in that application corresponds to compounds of Series 2, which showed the highest frequency values of the $\nu(\text{C}=\text{S})$ vibration. This fact was related to an appropriated nucleophilic character of the sulphur atom. From these data, Raman and IR spectra of these thiourea derivatives could be used as a predictor on their expected behavior in analytical applications as ionophores.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Infrared; Raman; Thioureas; Furoylthioureas; Thiourea derivatives; Ionophores

1. Introduction

Thiourea and its derivatives are a versatile family of ligands appropriate to form complexes with ions of transition and post-transition metals [1–6]. Simple (unsubstituted) thiourea ((H₂N)₂CS) usually behaves as a planar ligand where both, S and N atoms are donor sites able to participate in the coordination with the metal. Substituted-thioureas, however, show more diverse coordination chemistry due to their conformational isomerism, steric effects, presence of donor sites on the substituent groups and intra-molecular interactions. For instance, 1-acyl(aryl)-3-

alkylthioureas form complexes with d⁸ metal ions such as Pt(II), Pd(II), Rh(III). In them only the sulphur donor atom participates [5], similar to simple thiourea. But in 1-acyl(aryl)-3,3-dialkylthioureas the oxygen atom is also involved in the coordination and the ligand behaves as bidentate [5] with the same species. With d¹⁰ metal ions (Zn(II), Cd(II), Hg(II), Ag(I), Cu(I)), thiourea and both derivative families show a selective metal coordination only with the S atom [3]. Many other examples could be used to illustrate the diversity of thiourea derivatives coordination chemistry.

The coordination chemistry of substituted-thioureas, even when involves a well-known class of ligands, continues attracting attention due to their applications. These compounds are used in the separation of valuable metals, particularly of platinum group metals (Pt, Pd, Ru, Os, Rh, Ir) [5],

* Corresponding author. Tel.: +537 8782687; fax: +537 8705707.

E-mail address: edilso@fisica.uh.cu (E. Reguera).

in liquid–liquid pre-concentration processes for analytical purposes of metal ions [2,6,7] and as precursors for radiopharmaceuticals (compounds of ^{99m}Tc , ^{185}Re , ^{188}Re) [4]. Substituted-thiourea complexes also find biological applications as antibacterial [8], antiviral [9] and antifungal [10] agents. In the field of materials science, thiourea and its derivatives have been studied as non-linear optical materials [11,12]. Their complexes can be employed in the deposition of ZnS and CdS thin films from aqueous solutions [13] and in the preparation of CdS nanoparticles [14]. Thiourea derivatives have been applied to accelerate the evolution of hydrogen at the mercury electrode [15]. More recently, aroylthioureas have been successfully used in environmental control, as ionophores in ion selective electrodes (ISEs) for Cd(II), Hg(II) and Pb(II) [16]. This application requires a sharp modulation of the coordination strength and of the ligand liposolubility. Formation of very stable complexes is usually related to a short electrode lifetime due to the ISEs' membrane poisoning while a low liposolubility favors the loss of ionophore from the membrane. For this application, thiourea derivatives with non-chelating behavior and long carbon chain substituents are desirable [16].

In a previous study, the aroylthioureas were characterized using ^1H and ^{13}C NMR spectra in DMSO- d_6 [17]. Vibrational spectra (IR and Raman) regularly provide useful information on the electronic structure and conformation of a given molecule. This study was oriented to correlate the IR and Raman spectra of the studied thiourea derivatives with their ability to form complexes with ions of heavy metals. This family of compounds has been tested, with a promising performance, as ionophores in ion selective electrodes [16]. As far as we know, no similar study has been reported for an analogous family of aroylthioureas.

2. Experimental

The studied thiourea derivatives were synthesized and characterized as previously reported by Otazo-Sánchez et al. [16,17]. These compounds were synthesized following the preparative route illustrated in Fig. 1 and then re-crystallized twice (in acetone and ethanol or DMF/ethanol 20:80). Their purity was checked by TLC (glass plates of 2.6 cm \times 7.5 cm, 0.25 mm thick, Silica Gel G Nach Stahl-60). Mixture of benzene–chloroform (90:10) and chloroform–water (saturated) were used as solvents.

Infrared spectra were recorded on a FT-IR spectrophotometer (Atti Mattson, Genesis Series) in the range of 4000–400 cm^{-1} using the KBr pressed disk technique. Cautions were taken to avoid influence of the milling and pressing processes in the recorded IR spectra [18]. IR spectra recorded in pressed KBr disks and of the compound dispersed on a KBr window were similar. Raman spectra were collected by a capillary sample technique on a Perkin Elmer system 2000 NIR-FT-RAMAN and a Lexel model 98 krypton ion laser ($\lambda = 647.1 \text{ nm}$). The laser power at the sample surface was restricted to 40 mW. The spectral band pass of the Raman

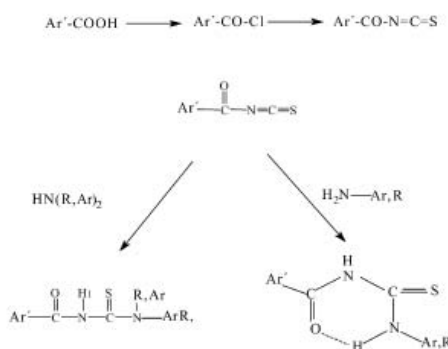


Fig. 1. Synthesis scheme of studied 1-furoylthioureas.

spectrometer was 4 cm^{-1} and the 90° configuration used with an incidence angle of 60° on the metal surface when taking surface-enhanced Raman scattering (SERS) spectra.

3. Results and discussion

According to their substituents, these compounds were labeled as Series 1 and 2 (Figs. 2 and 3). Series 1 involves 3,3-disubstituted 1-furoylthioureas while Series 2 concerns to 3-monosubstituted 1-furoylthioureas. Series 1 and 2 were previously characterized from ^1H and ^{13}C NMR spectra in DMSO- d_6 [17] and for 1e and 2b compositions also the crystal structure resolved from single crystal X-ray diffraction were reported [16]. Compounds of Series 2 exhibit a strong intramolecular hydrogen bond in a quasiplanar structure [19].

3.1. On the Raman and IR spectra of the studied thiourea derivatives

Figs. 4 and 5 show Raman and IR spectra of compounds 1b and 2g. In the vibrational spectra of the studied family of

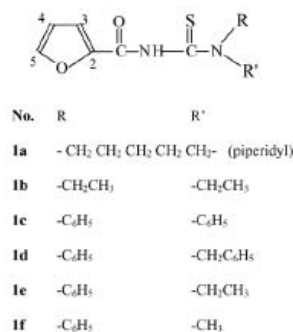
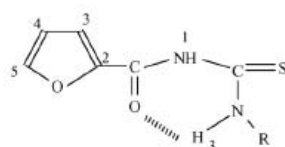


Fig. 2. Series 1.

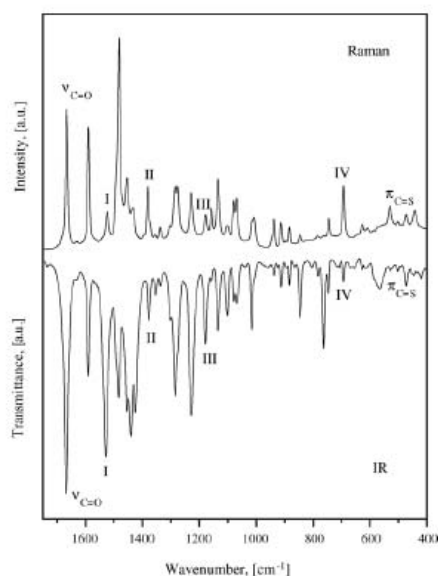


No.	R
2a	-CH ₂ CH ₂ OH
2b	-C ₆ H ₁₁
2c	-CH ₂ C ₆ H ₅ O
2d	-CH ₂ C ₆ H ₅
2e	-C ₁₂ H ₂₅
2f	-C ₆ H ₅
2g	-(o)C ₆ H ₄ CH ₃
2h	-(o)C ₆ H ₄ NO ₂
2i	-C ₁₀ H ₇
2j	-2-C ₅ H ₅ N
2k	-(m)C ₆ H ₄ CF ₃
2l	-(p)C ₆ H ₄ CN
2m	-(p)C ₆ H ₄ C ₁₄ H ₂₉

Fig. 3. Series 2.

thiourea derivatives, a large number of signals are observed with pronounced overlapping. Many of these signals result from substituent groups. Concerning to the number of bands and their frequency, the Raman spectrum seems as a reflection of the corresponding IR one and vice versa. However, regarding their intensity, these spectra are quite different. In Raman, the combination bands do not occur with significant intensity, particularly those bands involving bending modes of light atoms (e.g., H) due to their relatively small polarizability gradient. On the other hand, signals from motions of heavy atoms (with a highly polarizable electronic structure) appear with relatively high intensity in the Raman spectra. In consequence, vibrations involving motions of the C=S group will be present in Raman spectra with a more prominent intensity than in IR spectra. These facts have been used to identify the C=S stretching and combination bands where it participates comparing IR and Raman spectra of each compound (Figs. 4 and 5).

The N–C and C=S bonds participate in the vibrational spectra of the studied compounds through six different motions, i.e., $\nu(\text{C}=\text{S})$: CS stretch; $\nu_3(\text{NC})$: N_2C symmetric stretch; $\nu_{35}(\text{NC})$: N_2C asymmetric stretch; $\delta(\text{NCN})$: NCN bend; $\delta(\text{CS})$: CS bend; and $\pi(\text{CS})$: out-of-plane bend. How-

Fig. 4. FT-Raman and IR spectra of 1-furoyl-3,3-diethylthiourea (1b) in the 1600–400 cm^{-1} region.

ever, in a given thiourea derivative, including unsubstituted thiourea, each of these motions appear combined (coupled) with other ones within the molecule resulting in relatively complex Raman and IR spectra [20–23]. For instance, in *N*-methylthiourea, which is one of the simplest alkyl derivatives of thiourea, the CN stretches contribute to six different fundamentals while $\nu(\text{C}=\text{S})$ appears in three ones [21]. Due to that complexity, in the study of thiourea derivatives using Raman and IR spectroscopies, usually a set of fundamentals involving the N–C and C=S bonds are identified and could be used as indicators of the electronic structure around these bonds. In compounds containing the thioamide group (HNCS) these fundamentals are known as “thioamide” bands: I, II, III and IV [24–26]. These bands have a large contribution from $\nu(\text{C}=\text{N}) + \delta(\text{NH})$ (I), $\nu(\text{C}=\text{N}) + \nu(\text{C}=\text{S})$ (II and III) and $\nu(\text{C}=\text{S})$ (IV) motions and are usually reported around 1470, 1250, 1080 and 750 cm^{-1} , respectively [26]. These bands emerge in a region, which is plenty of absorptions from skeletal motions within the substituent groups. It makes difficult their identification. These bands have been indicated in Figs. 4 and 5. Tables 1 and 2 show their frequencies values, so they are reported.

Raman and IR spectra of the studied family of compounds reveal fine details within a given Series and structure. These fine details follow certain regularities and differences, which are discussed below.

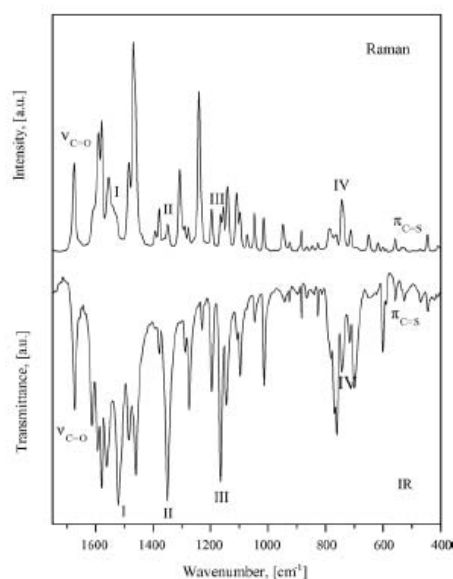


Fig. 5. FT-Raman and IR spectra of 1-furoyl-3- α -tolylthiourea (2g) in the 1600–400 cm^{-1} region.

Table 2
Series I and 2: wavenumbers of IR bands in 1750–400 cm^{-1} region

No.	$\nu_{\text{C=O}}$	Thioureido bands			
		I	II	III	IV
1a	1657 (s)	1519 (s)	1374 (s)	1176 (s)	699 (m)
1b	1667 (s)	1530 (s)	1378 (s)	1177 (s)	693 (m)
1c	1699 (s)	1490 (s)	1370 (s)	1156 (m)	701 (m)
1d	1709 (s)	1534 (s)	1395 (s)	1192 (s)	712 (m)
1e	1667 (s)	1513 (s)	1372 (s)	1186 (m)	700 (m)
1f	1674 (s)	1514 (s)	1373 (s)	1187 (s)	707 (m)
2a	1668 (s)	1532 (s)	1375 (m)	1186 (s)	749 (m)
2b	1666 (s)	1515 (s)	1345 (m)	1175 (s)	756 (m)
2c	1667 (s)	1548 (s)	1324 (m)	1173 (s)	747 (m)
2d	1667 (s)	1537 (s)	1329 (s)	1177 (s)	746 (m)
2e	1673 (s)	1538 (s)	1341 (m)	1177 (s)	753 (m)
2f	1669 (m)	1525 (s)	1355 (s)	1166 (s)	741 (m)
2g	1672 (s)	1518 (s)	1349 (s)	1165 (s)	744 (m)
2h	1681 (s)	1546 (m)	1352 (s)	1165 (s)	763 (m)
2i	1662 (s)	1507 (s)	1364 (m)	1174 (s)	717 (w)
2j	1701 (s)	1555 (s)	1319 (s)	1149 (s)	797 (m)
2k	1667 (m)	1527 (s)	1336 (s)	1179 (s)	747 (m)
2l	1669 (m)	1546 (s)	1335 (s)	1161 (s)	784 (w)
2m	1666 (s)	1523 (s)	1347 (s)	1179 (s)	720 (w)

Intensity: s, strong; m, medium; w, weak.

3.2. Raman spectra

Figs. 4 and 5 show two typical Raman spectra representative of the studied series of thiourea derivatives. For clarity reasons, the spectral discussion will be divided in regions.

3.2.1. The 3500–1800 cm^{-1} region

In this region stretches of N–H groups vibrations corresponding to the thiourea core are merged with the ones of C–H groups from substituents. C–H stretching from aromatic

Table 1
Series I and 2: wavenumbers of Raman bands in 1750–100 cm^{-1} region

No.	$\nu_{\text{C=O}}$	Thioureido bands				$\pi(\text{CS})$	$\delta(\text{CS})$	$\delta(\text{NCN})$
		I	II	III	IV			
1a	1652 (m)	1516 (w)	1385 (m)	1175 (w)	699 (m)	598 (w)	369 (w)	*
1b	1666 (m)	1524 (w)	1381 (m)	1177 (w)	693 (m)	530 (w)	358 (w)	305 (w)
1c	1700 (m)	1502 (m)	1373 (m)	1175 (m)	710 (m)	565 (w)	356 (w)	310 (w)
1d	1704 (m)	1527 (w)	1395 (m)	1177 (w)	713 (w)	551 (w)	360 (w)	292 (w)
1e	1666 (m)	1518 (w)	1392 (m)	1186 (m)	701 (m)	557 (w)	351 (w)	291 (w)
1f	1673 (m)	*	1383 (w)	1166 (m)	709 (m)	548 (w)	357 (w)	291 (w)
2a	1663 (m)	1536 (w)	*	1183 (w)	752 (m)	597 (w)	374 (w)	323 (w)
2b	1659 (m)	1540 (w)	1346 (w)	1170 (w)	759 (w)	547 (w)	367 (w)	289 (w)
2c	1666 (m)	1545 (w)	1324 (w)	1181 (w)	749 (m)	595 (w)	355 (w)	295 (w)
2d	1665 (m)	1546 (w)	1331 (w)	1182 (w)	750 (m)	596 (w)	356 (w)	310 (w)
2e	1669 (m)	1542 (w)	1328 (w)	1172 (w)	743 (m)	597 (w)	*	270 (w)
2f	1675 (m)	1533 (w)	1356 (w)	1166 (w)	743 (m)	535 (w)	378 (w)	340 (w)
2g	1675 (m)	1518 (w)	1349 (w)	1165 (w)	744 (m)	558 (w)	372 (w)	310 (w)
2h	1681 (s)	1543 (w)	1385 (m)	1164 (w)	760 (m)	530 (w)	363 (w)	301 (w)
2i	1665 (m)	1502 (w)	*	*	723 (m)	563 (w)	*	302 (w)
2j	1699 (m)	1523 (w)	1340 (m)	1202 (w)	796 (m)	593 (w)	358 (w)	305 (w)
2k	1669 (m)	1532 (w)	1334 (m)	1174 (w)	748 (m)	537 (w)	375 (w)	311 (w)
2l	1667 (m)	1550 (w)	1343 (m)	1169 (w)	773 (m)	605 (w)	375 (w)	298 (w)
2m	1665 (m)	1524 (w)	*	1179 (w)	723 (m)	562 (w)	355 (w)	303 (w)

Intensity: s, strong; m, medium; w, weak.

* Not assigned.

groups are usually observed above 3000 cm^{-1} while those involving the aliphatic fraction fall in the $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ range. These vibrations are observed in Raman spectra with a relatively low intensity, with the exception of the presence of substituents rich in aliphatic C–H groups; as 1a, 2e and 2m. The $2800\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ spectral region is usually poor in absorption bands. Only 2l shows an intense band in this spectral region, corresponding to a $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ vibration at 2228 cm^{-1} . Very strong hydrogen bond interactions usually produce broad $\nu(\text{O–H})$ absorption below 2800 cm^{-1} [27], which was not observed in the studied thiourea derivatives.

3.2.2. The $1800\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ region

In this region the following bands are observed: the carbonyl vibration $\nu(\text{C=O})$, the $\nu(\text{C=C})$ stretches from the substituent groups, the asymmetrical stretch of the NO_2 group (compound 2h), and $\nu(\text{C=N})$ band of pyridine ring (compound 2j). It is also detected a combination band containing certain contribution from the $\nu(\text{C–N})$ and $\delta(\text{N–H})$ motion, which are related to the Thioureido Band I. Raman spectra of both Series 1 and 2 compounds show several bands in this region (Figs. 4 and 5).

The highest frequency bands correspond to the $\nu(\text{C=O})$ vibration, which for Series 1 is observed at the $1704\text{--}1652\text{ cm}^{-1}$ interval while for Series 2 it falls in a relatively narrow spectral region, from 1675 to 1659 cm^{-1} , except for compounds 2h and 2j (Table 1). This is due to the hydrogen bond interaction in Series 2 compounds [16,17], which stabilizes the “S”-shaped conformation (Fig. 2) in the solid state. There is also a minimum energy conformation related to a maximum value of the O–S distance [28]. This intra-molecular hydrogen bond leads to a slight downshift in the frequency of the $\nu(\text{C=O})$ band relative to the expected value in its absence. It was reported a good transmission of the electronic effects of the N_3 substituents through this bond to the furoyl group, based on the NMR study of Series 2 [17]. Series 1 compounds show a higher dispersion in the $\nu(\text{C=O})$ values (Table 1), revealing certain conformation-substituent dependence. The higher frequency values of $\nu(\text{C=O})$ within this series correspond to compounds with at least one aromatic substituent at N_3 (compounds 1c, 1d, 1e and 1f). A voluminous substituent could hinder the carbonyl group participation in an intermolecular hydrogen bond interaction in the solid state. Since Series 1 concerns to 3,3-disubstituted furoylthiureas no proton is available on N_3 to participate in intra-molecular hydrogen bond interaction. In this series all the interactions between the N_1 and N_3 sides of the molecule takes place only through the N–C–N bonds.

In Series 2, the larger frequency values for the $\nu(\text{C=O})$ stretch correspond to compounds 2h (1681 cm^{-1}) and 2j (1699 cm^{-1}). This suggests that the NO_2 group in 2h has a stronger intramolecular bond interaction with the N_3H and that the C=O group is free or it has a weak hydrogen bond interaction with the N_3H . In the case of compound 2j, the

pyridyl nitrogen could be participating in another hydrogen bond interaction with the acidic N_1 proton, which inhibits the possibility of the reported hydrogen interaction between N_3 proton and the carbonyl group. The hydrogen bridge through N_1 proton leads to an “U”-shaped conformation where both, S and O atoms remain as neighbors, on the same region of the molecule. The existence of two conformers “S” and “U” in the solid state, in 2j is excluded, because only one $\nu(\text{C=O})$ vibration is observed in their Raman spectra. From ^1H NMR data in $\text{DMSO-}d_6$ solution a conformational equilibrium, between “S” and “U” conformers has been suggested for this compound [17]. The formation of a hydrogen bond interaction through N_1 proton could be particularly favored in this thiourea derivative due to the very basic character of its pyridyl nitrogen. Another explanation is the participation of NO_2 and pyridyl nitrogen in a strong inter-molecular interaction at N_1 proton of a neighboring molecule. It is interesting that compounds 2k and 2l, with strong electron-withdrawing groups (CF_3 and CN , respectively) in the substituent at N_3 , show their $\nu(\text{C=O})$ values in the mean range of the Series 2. It seems, their effect might be not significant to modify the strength of the $\text{–C=O}\cdots\text{H–N}_3\text{–}$ hydrogen bridge.

The most intense Raman band in this region corresponds to the C=C stretching vibration of the furoyl group, observed around 1470 cm^{-1} for Series 2 (Fig. 5) and in the range $1481\text{--}1464\text{ cm}^{-1}$ for Series 1 (Fig. 4). This band is common to all the studied thiourea derivatives. As observed for the $\nu(\text{C=O})$ band, compounds of Series 2 show the smaller dispersion in the frequency of this $\nu(\text{C=C})$ vibration, probably related to the stabilization of the “S”-shaped conformation, as mentioned. A similar regularity was observed in the values of ^{13}C NMR chemical shifts for the furan ring in these two series of thiourea derivatives [17]. The $\nu(\text{C=C})$ band of the benzene ring is observed at higher frequencies, from 1594 to 1585 cm^{-1} for Series 1 (compounds 1c, 1d, 1e and 1f) and at the $1611\text{--}1565\text{ cm}^{-1}$ interval for Series 2 (compounds 2f, 2g, 2i, 2k and 2m). For compound 2j three bands at 1605 , 1589 and 1580 cm^{-1} were observed and assigned to vibrations from C=C and C=N bonds within the pyridine ring. The asymmetric –NO_2 stretching vibration of compound 2h was observed as a medium intensity band at 1543 cm^{-1} .

In the $1530\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ range, both, Series 1 and 2, a medium-to-weak intensity band appears. It was assigned to a fundamental that involves the $\nu(\text{C–N})$ and $\delta(\text{N–H})$ motions (thioureido band I). The variation in frequency and intensity of this band for different compounds could be related to a higher or smaller $\delta(\text{C–H})$ contribution from the substituent groups. In simple thiourea the $\nu(\text{C–N})$ motions (symmetric and asymmetric) are reported in the interval $1412\text{--}1391\text{ cm}^{-1}$ [22] while in monomethylthiourea, where they appear coupled with $\delta(\text{C–H})$ and $\delta(\text{N–H})$ bending modes, their vibrations fall in the $1556\text{--}1489\text{ cm}^{-1}$ interval [21]. This absorption is more clearly assigned in Raman spectra than in IR spectra, due to the strong $\delta(\text{C–H})$ and aromatic $\nu(\text{C=C})$ that merge in the later.

3.2.3. The 1400–800 cm^{-1} region

This region is rich in medium intensity bands from skeletal motions and out-of-plane vibrations from the substituent groups, and also $\nu(\text{N}_3-\text{C})$, $\nu(\text{C}-\text{C})$ and $\nu(\text{C}-\text{O})$ vibrations from some particular groups. At least two vibrations containing contributions from $\nu(\text{C}-\text{N})$ and $\nu(\text{C}=\text{S})$ motions in the thiourea core (NCSN) (bands II and III) are expected to appear in this region [26]. However, it seems that their contributions are relatively low to produce intense Raman bands to allow their unequivocal identification (see Figs 4 and 5). Only few bands were unequivocally assigned in this region. The furoyl group shows its $\nu(\text{C}-\text{O})$ stretching at 1100–1050 cm^{-1} and a medium intensity absorption at 1380–1390 cm^{-1} related to a $\nu(\text{C}=\text{C})$ motion. Compound 2h shows intense bands at 1350 and 852 cm^{-1} due to the symmetric $\nu(\text{N}-\text{O})$ and $\nu(\text{C}-\text{N})$ vibrations, respectively. Vibrations related to $-\text{CF}_3$ group in compound 2k are observed as medium intensity bands at 1340–1137 cm^{-1} [27].

3.2.4. The 800–200 cm^{-1} region

In this region, the Thioureido band IV falls. This is a spectral zone practically free from other bands and it is found to be the most interesting spectral region due to the relevance of thiourea derivatives as ligand and particularly, as ionophores for heavy metal sensors. Raman spectra of all the studied compounds in Series 1 and 2 show a medium intensity band around 700 cm^{-1} (Figs. 4 and 5). The frequency values of this band for both series of thiourea derivatives are reported in Table 1. This vibration clearly differs for both series. It is observed at 713–693 cm^{-1} for Series 1 and at 796–723 cm^{-1} for Series 2. It has been assigned to a fundamental band with a majority contribution from $\nu(\text{C}=\text{S})$ motion (band IV). The presence of an intra-molecular hydrogen bond interaction in compounds of Series 2 leads to a higher electronegativity of N_3 restricting the thioamidic resonance and increasing the double bond character of the $\text{C}=\text{S}$ group. Consequently, band IV is observed at higher frequencies in this Series.

The $\text{C}=\text{S}$ is a polarizable bond with an intense Raman dispersion. A survey of the published papers on Raman spectra of thiourea, their derivatives and complexes reveals that this fundamental is usually assigned in the 800–600 cm^{-1} frequency range [1–4,14,20–26,29–35]. Few authors report its occurrence out of this interval [6,28,36,37]. As already mentioned, the $\nu(\text{CS})$ motion is coupled with other modes within the molecule. A larger frequency value of this vibration supposes a higher contribution from these other coupled modes, which leads frequently to an inappropriate band identification. That band below 600 cm^{-1} supposes a very strong interaction at the S atom through the CN bonds. A downshift frequency of this fundamental is always reported in the complex formation via the S atom [3,4,14,31–35]. The formation of the $\text{S} \rightarrow \text{M}$ bond leads to an electron transfer from the sulphur lone pair to the metal (M). This weakens the $\text{C}=\text{S}$ double bond and lowers the frequency of the $\nu(\text{CS})$ mode.

The observed variations in the frequency of band IV in Series 1 and 2 (Table 1) suggests certain substituent depen-

dence. Series 1 show the higher frequency values of that band. Compounds with aromatic substituent at N_3 (1c, 1d, 1e and 1f) present a mean value of 703 cm^{-1} for it. The lower ones correspond to aliphatic groups at this site. Compared to aliphatic substituents, the aromatic ring interacts with the N_3 lone pair electrons and inhibits the thioamidic resonance. This leads to a smaller charge remaining in the $\text{C}=\text{S}$ bond. This fact is favored by substituents with strong electron withdrawing groups. For instance, $-\text{NO}_2$ and $-\text{CN}$ in compounds 2h and 2l, respectively, or pyridinic nitrogen in compound 2j, where the higher frequency values of band IV are showed. In general no definite differences on the band IV frequencies are observed for compounds of Series 2, no matter if the substituent at N_3 is aliphatic or aromatic. This fact suggests that the main cause is the planarity of the low energy “S”-shaped configuration due to the $-\text{C}=\text{O} \cdots \text{H}-\text{N}_3$ -hydrogen bridge. The substituent in N_3 is forced to be in the “Z” position and out of plane due to the proximity of the CS group. The bigger aromatic group (or the presence of ortho substitution in the aromatic ring), weakens the resonance effect with the N_3 electronic pair. The main effect of the aromatic substituents seem to be mainly inductive due to this “out of plane” effect. In these cases, the N_3 pair is available and thioamidic resonance is favored. This leads to a lower CS frequencies values. It can be illustrated with the lowest CS value in the naphthyl substituted compound (2i). But, if there are electrowithdrawing groups, the negative electronic inductive effect rises the CS frequencies observed. These contradictory effects on CS stretching are not present in Series 1 as there is free rotation of the groups in N_3 . Also, no direct transmission of N_3 groups electronic effects to CO group exists, as there is no hydrogen bond. In conclusion, the hydrogen bond interaction of the N_3 proton with the carbonyl group, in Series 2 compounds, is related to a smaller substituent effect on the $\text{C}=\text{S}$ group frequencies values.

In the spectral region below 650 cm^{-1} several medium to low intensity bands were observed. Vibrations with contributions from $\pi(\text{CS})$, $\delta(\text{CS})$ and $\delta(\text{NCN})$ motions were assigned according to their relative intensity in Raman and IR spectra (see Figs. 4 and 5 and Table 1). In these assignments also reported results for these fundamentals in other thiourea derivatives have been considered. For thiourea and N,N' -diphenylthiourea the vibration corresponding to the $\delta(\text{NCN})$ motion has been assigned at 479 and 395 cm^{-1} , respectively [32]. From calculations of potential-energy distributions and Raman and IR spectra, in monomethylthiourea the $\pi(\text{CS})$ and $\delta(\text{CS})$ motions have been located in vibrations at 636 and 403 cm^{-1} , respectively, while $\delta(\text{NCN})$ mode appears distributed in bands at 1297, 772, 491, 404 and 287 cm^{-1} (main contribution) [21]. An analogous study in thiourea assigns the $\pi(\text{CS})$ motion in vibrations at 735 (main contribution), 624 and 507 cm^{-1} ; $\delta(\text{NCN})$ at 1406, 737 and 456 (main contribution) cm^{-1} ; and $\delta(\text{CS})$ at 381 cm^{-1} [22]. In this region also vibrations from substituent groups appear, particularly due to rings deformation [29].

3.2.5. IR spectra

IR spectra absorption bands correspond to stretching and bending (in-plane and out-of-plane) motions of polar groups. The ones of light atoms are particularly intense. For instance, compounds with aromatic substituents produce intense $\nu(\text{C-H})$ bands above 3000 cm^{-1} while, for derivatives with aliphatic groups, these bands are observed around 2800 cm^{-1} . In this region also the $\nu(\text{N-H})$ bands fall in $3396\text{--}3204\text{ cm}^{-1}$ range for free NH and at $3190\text{--}3110\text{ cm}^{-1}$ for associated NH (as $\text{-N}_3\text{H}\cdots\text{O}=\text{C-}$ in Series 2). The $\nu(\text{C=O})$ vibration in both, Series 1 and 2, follows the same regularities discussed above from Raman spectra. The $1600\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ region is rich in intense absorption bands from substituent groups which, once identified [29], facilitates the assignment of the thioureido core absorptions (bands I, II and III; see Figs. 4 and 5 and Table 2). These bands are relatively intense in IR spectra due to contribution from polar groups. Even below 800 cm^{-1} , the studied compounds show relatively intense absorption bands, compared with those observed in the corresponding Raman spectra. These bands result from out-of-plane bending and deformation ring motions. The thioureido band IV is a moderated-weak absorption and particularly difficult to assign. The previous Raman identification of this band allowed us to report this band in the IR spectra.

3.2.6. Raman and IR spectra and behavior of 1-furoyl-3-monosubstituted and 3,3-disubstituted-thioureas as ionophores

The studied thiourea derivatives have been tested as ionophores in ion selective electrodes for Cd(II), Hg(II) and Pb(II) [16]. The best performance is reported for 3-monosubstituted furoylthioureas (Series 2), according to their selectivity and sensibility. With exception of compound 2j, the members of this series show a linear (Nernstian) response towards these ions in a wide range of concentrations with the appropriate reversibility and no membrane poisoning after several weeks. This behavior has been related to the existence of the strong intra-molecular hydrogen bridge $\text{-C=O}\cdots\text{H-N}_3\text{-}$ which stabilizes the S-shaped conformer and restricts the metal-ligand interaction only to the S atom. Due to this hydrogen bond, the carbonyl bands $\nu(\text{C=O})$ show lower frequencies than the typical acylthioureas [24] (Tables 1 and 2). These compounds show the corresponding $\nu(\text{CS})$ vibration (band IV) in the $773\text{--}723\text{ cm}^{-1}$ range. The relatively high frequency values of the $\nu(\text{CS})$ indicate a large double bond character of this group and the lower nucleophilic character of the sulphur atom in comparison with alkylthioureas. The relatively high value of $\nu(\text{C=O})$ vibration at 1699 cm^{-1} for compound 2j, agrees with the already discussed hydrogen bond between the pyridyl nitrogen and the very acid N_1 proton. This compound presents an "U"-shaped conformation for C=O and C=S groups, providing two coordination sites for the metal (a chelate complex could be formed). An analogous behavior could be present in compound 2h.

Compounds of Series 1 have a poor performance in heavy-metal ions selective electrodes, particularly due to its low selectivity and time of life of the sensors. In these 3,3-disubstituted thioureas, the C=O and the C=S groups adopt an "U"-shaped conformation leading to a chelate coordination to many metal ions [5]. A chelate ligand is usually related to a high stability of the resulting complex. This could explain the low reversibility and short lifetime of the obtained electrodes when these compounds are used as ionophores. DFT calculations demonstrate the higher nucleophilic character of the sulphur atom in these compounds [38]. In agreement to this report, we found the $\nu(\text{C=S})$ at lower frequency values than in Series 2. This means that the C=S bond have less double bond character than in Series 2. Experimentally, the IR and Raman $\nu(\text{C=S})$ values indicates that sulphur atom in Series 1 are more nucleophilic than in Series 2.

The observed regularities in the $\nu(\text{C=O})$ and $\nu(\text{C=S})$ Raman and IR vibrations of Series 1 and 2 are in correspondence with their ionophore behavior in heavy-metal selective electrodes. In this sense, these techniques could be useful to predict the convenience of new thiourea derivatives for this analytical application.

4. Conclusions

Comparison of Raman and IR spectra provides an appropriate procedure to assign the $\nu(\text{C=S})$ stretch in the complex vibrational spectra of thiourea derivatives. The $\nu(\text{C=O})$ vibration appears as a good sensor on the conformation adopted by a given compound related to intra-molecular hydrogen bond interactions with participation of the carbonyl group. According to Raman and IR data, compounds of Series 2, with exception of 2j, adopt a "S"-shaped conformation of their donor sites, C=O and C=S, which explains their good performance as ionophores for heavy metal in ion selective electrodes. In this conformation the C=O group is unable to participate in the coordination to the metal. On the other hand, in compounds of Series 1, without proton at N_3 to form a hydrogen bridge with the carbonyl group, the donor sites (C=O and C=S) adopt an "U"-shaped conformation. This fact could explain their bad behavior in that application. A chelate ligand is usually related to a high stability of the formed complex, which means a short lifetime when it is used in a reversible electrode. Raman and IR spectra, which serve to obtain information on the electronic structure of these potential donor sites, result appropriate techniques to shed light on the suitability of the studied thiourea derivatives in the mentioned application.

Acknowledgements

O.E.H. thanks Faculty of Sciences (University of Cadiz, Spain), through its PhD program, the access to experimental facilities. EOS acknowledge CONACYT project 32718-E, PROMEP project and the support given by the Hidalgo State

Autonomous University (Mexico) to achieve the experimental data. E.R. acknowledges the financial support provided by CLAF to carry out research activities in molecular materials.

References

- [1] L. Beyer, E. Hoyer, H. Harman, J. Liebscher, *Z. Chem.* 21 (1981) 81.
- [2] P. Mühl, K. Gloe, F. Dietze, E. Hoyer, L. Beyer, *Z. Chem.* 26 (1986) 81.
- [3] V. Carcu, M. Negoiu, T. Rosu, S. Serban, *J. Therm. Anal. Calorim.* 61 (2000) 935.
- [4] D. Gambino, E. Kremer, E.J. Baran, *Spectrochim. Acta A* 58 (2002) 3085.
- [5] K.R. Koch, *Coord. Chem. Rev.* 216–217 (2001) 473.
- [6] L.C.R. dos Santos, J.Q. Caluete, A.G. de Souza, *Thermochim. Acta* 292 (1977) 71.
- [7] P. Vest, M. Schuster, G. Schneeweiss, B. Steinbrech, *Z. Anal. Chem.* 341 (1991) 566.
- [8] S. Bourne, K.R. Koch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1993) 2071.
- [9] T.K. Venkatasubramanian, E.A. Sudbeck, F.M. Uckun, *Tetrahedron Lett.* 42 (2001) 629.
- [10] R. Campo, J.J. Criado, E. Garcia, M.R. Hermosa, A. Jimenez-Sanchez, J.L. Manzano, E. Monte, E. Rodriguez-Fernandez, F. Sanz, *J. Inorg. Biochem.* 89 (2002) 74.
- [11] W.B. Hou, D. Xu, D.R. Yuan, M.G. Liu, *Cryst. Res. Technol.* 29 (1994) 939.
- [12] S.G. Bhat, S.M. Dharmaprakash, *J. Cryst. Growth* 81 (1997) 390.
- [13] M.A. Martinez, C. Herrero, *J. Appl. Surf. Sci.* 136 (1998) 8.
- [14] M.J. Moloto, M.A. Malik, P. O'Brien, M. Motevalli, G.A. Kolawole, *Polyhedron* 22 (2003) 595.
- [15] E. Dayalan, R. Narayan, *J. Electroanal. Chem.* 179 (1984) 167.
- [16] E. Otazo-Sánchez, L. Pérez-Marín, O. Estevez-Hernández, S. Rojas-Lima, J. Alonso-Chamarro, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (2001) 2211.
- [17] E. Otazo-Sánchez, P. Ortiz-del-Toro, O. Estevez-Hernández, L. Pérez-Marín, I. Goicochea, A. Cerón-Beltrán, J.R. Villagomez-Ibarra, *Spectrochim. Acta A* 58 (2002) 2281.
- [18] J.E. Stewart, *J. Chem. Phys.* 26 (1957) 248.
- [19] A. Macias, E. Otazo-Sánchez, I.P. Belerskaia, *Zhur. Org. Jimii* 18 (1982) 681.
- [20] L. Bencivenni, S. Nunziante-Cesario, A. Pieretti, *Vibrat. Spect.* 18 (1998) 91.
- [21] Y. Mido, I. Kitagawa, M. Hashimoto, H. Matsuura, *Spectrochim. Acta A* 55 (1999) 2623.
- [22] A. Vijay, D.N. Sathyanarayana, *Spectrochim. Acta A* 49 (1993) 1565.
- [23] R.K. Ritchie, H. Spedding, D. Steele, *Spectrochim. Acta A* 27 (1971) 1597.
- [24] A. Moshen, M.E. Omar, S.A. Osman, *Pharmazie* 28 (1973) 30.
- [25] E.S. Raper, J.R. Creighton, N.R. Bell, W. Cleg, L. Cucurull-Sánchez, *Inorg. Chim. Acta* 277 (1998) 14.
- [26] Z. Popovic, D. Matkovic-Calogovic, Z. Soldin, G. Pavlovic, N. Davidovic, D. Vikić-Topić, *Inorg. Chim. Acta* 294 (1999) 35.
- [27] G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies*, John Wiley & Sons, Chichester/New York/Brisbane/Toronto, 1980, p. 107.
- [28] A.M. Plutín, H. Marquez, E. Ochoa, M. Morales, M. Sosa, L. Moran, Y. Rodriguez, M. Suarez, N. Martin, C. Seoane, *Tetrahedron* 56 (2000) 1533.
- [29] G.M.S. El-Bahy, B.A. El-Sayed, A.A. Shabana, *Vibrat. Spect.* 31 (2003) 101.
- [30] J.M. Alia, H.G.M. Edwards, M.D. Stoev, *Spectrochim. Acta A* 55 (1999) 2423.
- [31] V.T. Joy, T.K.K. Srinivasan, *Spectrochim. Acta A* 55 (1999) 2899.
- [32] Z. Popovic, D. Matkovic-Calogovic, J. Hasic, D. Vikić-Topić, *Inorg. Chim. Acta* 285 (1999) 208.
- [33] G. Peyronel, A. Pignedoli, W. Malavasi, *Spectrochim. Acta A* 40 (1984) 63.
- [34] D. Hadzi, J. Kidric, Z.V. Zvezovic, B. Batlic, *Spectrochim. Acta A* 32 (1976) 693.
- [35] Z. Li, Y. Zhang, Y. Wang, *Phosphorus, Sulfur Silicon* 178 (2003) 293.
- [36] Z. Weiqun, L. Kuisheng, Z. Yong, L. Lu, *J. Mol. Struct.* 657 (2003) 215.
- [37] J. Valdés-Martínez, S. Simón-Ortega, G. Espinosa-Pérez, C.A. Presto, A.K. Hermetet, K.D. Haslow, L.J. Akerman, L.F. Szczepura, K.I. Goldberg, W. Kaminsky, D.X. West, *J. Mol. Struct.* 608 (2002) 77.
- [38] M. Castro, J. Cruz, E. Otazo-Sánchez, L. Pérez-Marín, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 9000.



Aroylthioureas: new organic ionophores for heavy metal ion selective electrodes. A nuclear magnetic resonance study

E. Otazo-Sánchez ^{a,b,*}, P. Ortiz-del-Toro ^b, O. Estévez-Hernández ^b,
L. Pérez-Marín ^{b,c}, I. Goicoechea ^b, A. Cerón Beltrán ^a,
J.R. Villagómez-Ibarra ^a

^a Centro de Investigaciones Químicas (CIQ), Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5, Colonia Ciudad Universitaria, 42074 Pachuca, Mexico

^b Instituto de Materiales y Reactivos (IMRE), Universidad de la Habana, San Lázaro s/n Vedado, 10400 La Habana, Cuba

^c Instituto Tecnológico de Toluca (ITT), Ave. Instituto Tecnológico s/n Metepec, 52140 Toluca, Mexico

Received 25 April 2001; received in revised form 7 September 2001; accepted 6 December 2001

Abstract

The ¹H and ¹³C NMR spectra of four series of 1-arylthiourea derivatives in DMSO-*d*₆ are reported. The NH signals for 3-alkyl substituted arylthioureas are identified by their multiplicity and by homonuclear irradiation experiments. Correlation analyzes are made for NH, CO and CS signals in order to determine the best way to modulate the nucleophilic character of the CS group, as thioureas are well-known ionophore groups. Almost all 1,3-substituted thioureas (Series 2–4) show the reported chelated structure with the exception of those with CF₃, CN and NO₂ groups. Pyridine group promote a different equilibrium in solution. The fragment –CO–NH– transmits poorly the electronic effects of substituents in the aroyl group. © 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: ¹H NMR; ¹³C NMR; Thioureas; Aroylthioureas; Correlation analysis

1. Introduction

The ion and molecular recognition materials are subject of study due to their practical application in the field of chemical sensors. These materials have received special attention due to the

simplification of the systematic control and prevention of water contamination and the protection of the environment. Recent reviews about membrane ion selective electrodes (ISE) have been reported [1–3]. The main component in the membrane is the ion recognition substance (so-called ionophore).

Many organic and inorganic compounds have been tested as ionophores in ISE [4–12]. They have been reviewed recently by Bühlmann et al.

* Corresponding author. Tel.: +52-771-72000x4881/7685; fax: +52-771-72000x5075

E-mail address: elenaotazo@yahoo.com (E. Otazo-Sánchez).

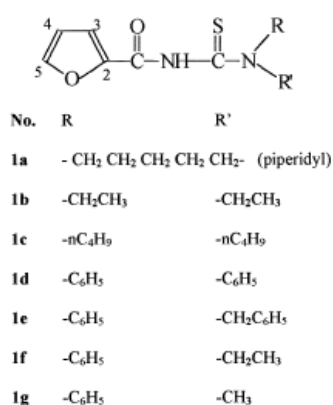


Fig. 1. Series 1.

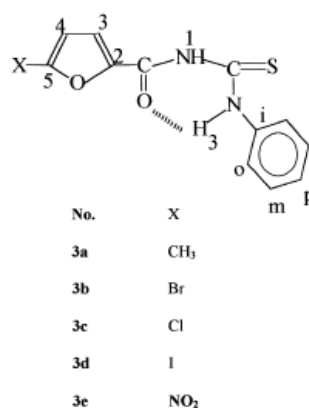


Fig. 3. Series 3.

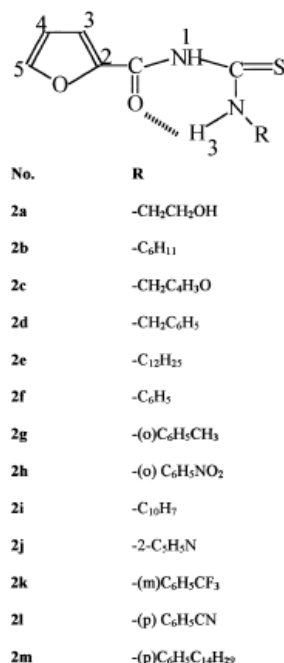


Fig. 2. Series 2.

[3] and some of them are commercially available by Fluka [13]. It has become a necessity to determine the ionophore structure as precise as possible, since their shape and spatial fitness with ions are important for good, sensible and selective ISE.

Thioureas are known to be good ligands for metal ions and this property can be used in cation-selective membranes. Recently, we have reported and compared 33 aroylthioureas as heavy metal ionophores in ISEs [14]. These compounds are showed in Series 1–4 (Figs. 1–4). Satisfactory elemental analyzes were obtained for all compounds. Detailed parameters obtained for some thiourea-constructed ISEs were reported previously by Pérez-Marín et al. for Pb(II) [15,16], Cd(II) [17] and Hg(II) [18–21].

The best results have been achieved for ISEs based on the ionophores **2f**, **2m**, **2b** and 1,3-diphenylthiourea (DPT) [19–21]. Compounds **2f** and **2m** produced good Pb(II) ISEs. Compound **2b** and DPT detect Hg(II) as Hg²⁺ and Hg(OH), depending the solution pH. These are important features, as there has been no reports for good membrane Hg(II) ISEs.

Because the nucleophilic character of Sulfur in the CS groups determines the suitability of these compounds as ionophores, it is important to find a correlation between the aroylthioureas experimental behavior with their electronic properties. In this paper, the characterization and the

DMSO- d_6 NMR correlation analysis of 33 potential ionophores based on aroylthioureas are reported.

2. Experimental

The thioureas of Series 1–4 synthesized as previously reported by Otazo et al. [14] and Douglas et al. [21–23]. Data for such known compounds is

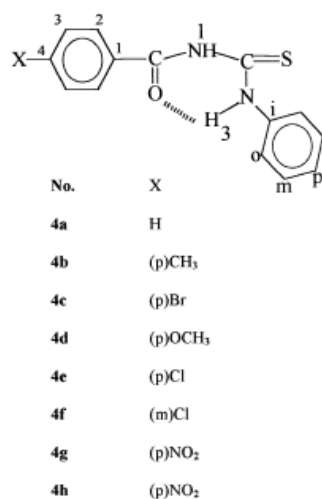


Fig. 4. Series 4.

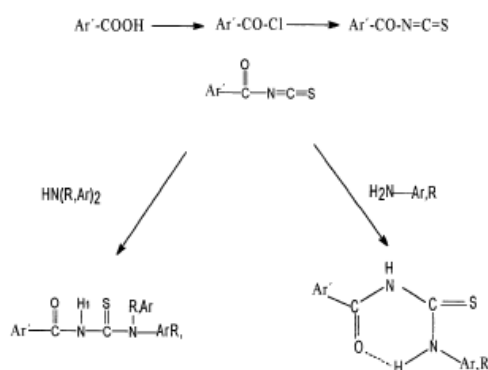


Fig. 5. Synthesis scheme of studied ionophores.

available as Electronic Supplementary Information in Ref. [14]. The compounds were recrystallized twice (acetone and ethanol or DMF–ethanol 20:80). Purity was checked by TLC (Glass plates of 2.6×7.5 cm, 0.25 mm thick, Silica Gel G Nach Stahl-60). Solvents used: benzene–chloroform (90:10) and chloroform–water (saturated).

^1H and ^{13}C NMR spectra were measured in a Bruker AC-250F spectrometer equipped with a computer ASPECT 3000 at frequencies of 250 MHz (^1H) and 62.89 MHz (^{13}C) at 25 °C. Samples were dissolved in DMSO- d_6 (Aldrich) at 30 mmol/l and TMS was used as internal reference. DEPT experiments were performed with protonic pulses at 135°. Some assignments were accomplished by HETCOR ^{13}C – ^1H . ^1H and ^{13}C NMR spectra calculations were performed using the ACD-NMR (Advanced Chemistry Development Inc.) software and correlations analyzed were performed using minimum squares methods.

3. Results and discussion

Compounds were classified in four Series: 1, 3,3-disubstituted furylthioureas; 2, 3-monosubstituted furylthioureas; 3, 1-(5-substituted)-furoyl-3-phenylthioureas; and 4, 1-(*meta* and *para* substituted)-benzoyl-3-phenylthioureas (Figs. 1–4). The general synthetic scheme is shown in Fig. 5.

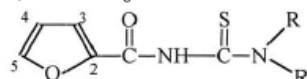
Compounds of Series 2, 3 and 4 exhibit a strong intramolecular hydrogen bond in a quasi-planar, rigid E, Z structure previously proposed by Macías et al. [24–26] and confirmed for 2b by single crystal X-ray diffraction by Otazo et al. [14]. X-ray structural data were obtained for one representative compound of each series. NMR data in this generalize this observation.

The systematic and more relevant data for ^1H and ^{13}C NMR spectra are shown in Tables 1–4. DMSO- d_6 was chosen as solvent because all compounds have good solubility on it.

3.1. Series 1

In Series 1 (see Table 1), the most deshielded signal is broad and disappears with addition of

Table 1

Series 1: ^1H and ^{13}C chemical shifts δ (ppm) in $\text{DMSO}-d_6$ 

No.	NH	H ₅	H ₃	H ₄	C=S(q)	C=O(q)	C ₂ (q)	C ₅ (t)	C ₃ (t)	C ₄ (t)
1a	10.51(s)	7.93(c)	7.47(c)	6.67(c)	177.5	153.8	145.7	146.5	116.1	111.9
1b	10.39(s)	7.91(d)	7.40(d)	6.66(c)	179.1	154.4	146.0	146.2	115.6	111.8
1c	10.05(s)	7.52(s)	7.01(s)	6.27(s)	179.9	154.5	146.6	146.6	115.9	112.1
1d	11.04(s)	7.82(d)	7.26(d)	6.56(c)	182.8	153.1	145.5	146.6	116.3	111.8
1e	10.58(s)	7.77(d)	7.15(m)	6.54(c)	181.8	153.2	145.6	146.1	115.7	111.6
1f	10.54(s)	7.78(d)	7.18(d)	6.65(c)	180.2	153.0	145.7	146.2	115.6	111.7
1g	10.63(s)	7.81(d)	Not ass.	6.57(s)	182.8	153.1	145.5	146.6	116.3	111.8

D_2O . It was assigned to the NH proton and has the highest δ value for compound **1d** ($\text{R} = \text{R}' = \text{phenyl}$) and the lowest chemical shift for compounds **1c** and **1b** ($\text{R} = \text{R}' = n\text{C}_4\text{H}_9$ or C_2H_5 , aliphatic). Aromatic groups on N(3) increase the chemical shift on NH. The sequence in those changes is not gradual. This may be explained not only by electronic effects, but also by paramagnetic changes coming from the differences in the dihedral angles of the fragment $-\text{CS}-\text{N}(3)-\text{R}$, Ar. These differences are caused by the steric hindrance of R or Ar.

The furan protons show the typical spin system of the C=O substituted furan. This effect is not important for the furan protons, H₅ and H₄. H₃ is more sensitive to these spatial effects of the substituents in N(3). The low effect of changes on the substituents in N(3) through the thioureido system agrees with the near-orthogonal position of both substituents.

The most deshielded ^{13}C NMR signals correspond to CO and CS groups. The latter shows the highest values due to the lower excitation energy $n \rightarrow \pi^*$ [27].

Experimental evidence of the assignment for the CS signals was obtained by a gated decoupling experiment in compound **1b** (used as model) in order to obtain the scalar coupling constant

$^{13}\text{C}-^1\text{H}$. This experiment is shown in Fig. 6. A singlet is obtained at $\delta = 155.5$ ppm and a multiplet at $\delta = 179.1$ ppm. The multiplicity and relative intensities of both signals were interpreted with a first order analysis, as a quintuplet with a coupling constant $^3J_{\text{CH}}$ of 5.0 Hz. This signal corresponds to ^{13}C of CS group coupled with four protons of the two $-\text{CH}_2-$ groups.

As in the ^1H NMR Spectra, the δ ^{13}C values in the furan ring are not influenced by the substituents R and R'. The ^{13}C shifts of the CO group are also not very sensitive. Nevertheless, the δ ^{13}C values of the CS group are strongly affected, but not in a regular fashion.

The signals of the $-\text{CH}_2-$ from the ethyl groups of compound **1b** at 25 °C in both ^1H NMR and ^{13}C NMR spectra are differentiated due to the CS-N rotational barrier. They collapse at higher temperature.

3.2. Series 2

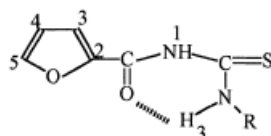
Table 2 shows the NMR data for relevant compounds of Series 2. The two most deshielded signals are broad and disappear with addition of D_2O . They were assigned to NH protons, as reported by Otazo et al. and Macías et al. [24–26] for aromatic 3-substituted aroylthioureas. N(1)H

is very acidic, as reported by Macías et al. [28], and shows a strong solvating effect due to DMSO [25]. In most compounds with aromatic substituents at N(3), the hydrogen bonded proton N(3)H has the higher δ ^1H value between 12 and 13 ppm. This was demonstrated by a correlation analysis of δ NH in DMSO- d_6 versus σ Hammett [24] and by addition of Europium (III) in CDCl_3 [26]. Acidic protons N(1)H show their δ ^1H values between 11 and 12 ppm in DMSO [24]. Both NH protons had low sensitivity to the effect of sub-

stituents in the phenyl ring ($\rho = 0.32$ for N(3)H and 0.29 for N(1)H) as reported by Macías et al. [24]. Compounds **2k** and **2l** do not show signals at these low frequencies. The presence of strong electron-withdrawing groups ($-\text{CF}_3$ and $-\text{CN}$) in the phenyl group seems to inhibit the intramolecular hydrogen bond. Further experiments must be done with stronger electron-withdrawing groups.

An abnormal behavior was observed for compound **2j**. It gave broad signals in the ^{13}C NMR spectrum in DMSO at 21 °C. ^1H NMR spectrum

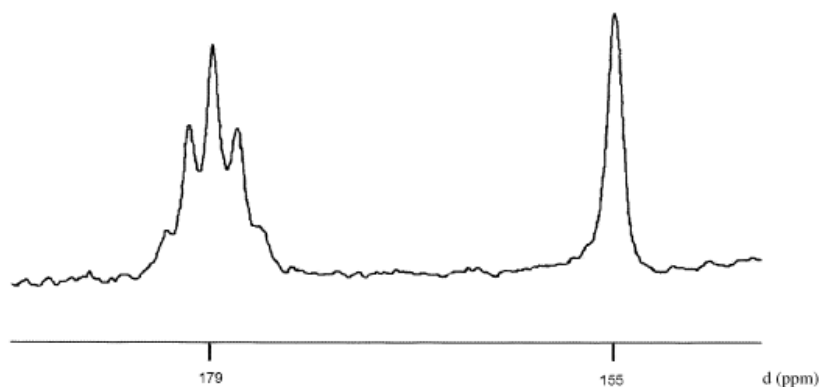
Table 2
Series 2: ^1H - ^{13}C chemical shifts δ (ppm) in DMSO- d_6



No.	N(1)H	N(3)H	H ₅	H ₃	H ₄	C=S(q)	C=O(q)	C ₂ (q)	C ₅ (t)	C ₃ (t)	C ₄ (t)
2a	10,90(s)	10,77(t)	7,97(d)	7,73(d)	6,69(dd)	179,6	157,3	144,5	147,8	118,0	112,3
2b	10,96(s)	10,69(d)	8,02(d)	7,78(d)	6,71(dd)	178,1	157,5	144,4	147,9	118,0	112,0
2c	11,11(s)	10,94(t)	7,98(d)	7,61(m)	6,69(dd)	179,9	157,3	144,4	147,8	118,1	112,2
2d	11,13(s)	11,04(t)	8,01(d)	7,82(d)	6,71(dd)	179,9	157,2	144,4	147,8	118,0	112,3
2e	10,90(s)t	10,60(t)	8,00(d)	7,76(dd)	6,70(dd)	179,6	157,5	148,1	148,1	118,1	112,5
2f	11,25(s)	12,37(s)	8,05(d)	7,85(d)	6,74(dd)	178,4	157,2	144,4	148,1	118,4	112,3
2g	11,34(s)	12,08(s)	8,07(d)	7,87(d)	6,76(dd)	179,3	157,4	144,4	148,1	118,4	112,4
2h	11,81(s)	12,43(s)	8,10(m)	7,91(m)	6,77(dd)	180,3	157,3	144,2	148,4	118,8	112,5
2i	11,50(s)	12,48(s)	8,10(d)	7,81(d)	6,79(d)	180,4	157,5	144,5	148,1	118,5	112,4
2j	11,45(s)	13,04(S)	8,08(d)	7,88(m)	6,77(dd)	178,0*	157,3*	145,9*	148,2*	118,9*	113,3*
2k	9,84(s)	8,78(s)	8,16(d)	7,87(d)	6,75 (dd)	179,4	157,5	144,7	148,5	118,8	112,7
2l	9,78(s)	8,71(s)	8,09(d)	7,86(d)	6,75(dd)	178,8	157,4	144,63	148,6	118,9	112,4
2m **	8,20	12,23	7,62(dd)	7,38(d)	6,63(dd)	177,8	156,7	145,0	146,4	118,8	113,4

* Values are reported at 80°C. ^{13}C -NMR spectrum in DMSO presents few broad signals at 25°C.

** Compound **2m** was soluble only in CDCl_3

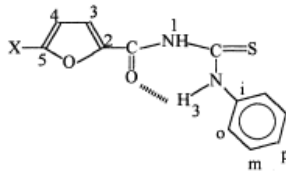
Fig. 6. ^{13}C NMR spectra of **1b** with alternating decoupling.

showed four NH signals at the same temperature. A conformational equilibrium is probably present (Fig. 7). At 80 °C, the ^1H spectrum had two NH with equal integration proton signals and ^{13}C NMR spectrum had narrow signals, similar to those of studied Series. In Table 2, the δ values were acquired at 80 °C for **2j**.

The identification of each NH signal is not evident for aliphatic N(3) substituted compounds **2a–2e**. Due to the absence of a

deshielding aromatic ring effect, both NH signals are very close, between 10.6 and 11.2 ppm. However, in these compounds, the N(3)H signal appears as a triplet or a doublet due to the coupling with $-\text{CH}$ or $-\text{CH}_2$ vicinal groups. This allows the unequivocal assignment for this proton. Fig. 8 shows the decoupled homonuclear resonance spectra of compound **2c** irradiated at $\delta = 4.87$ ppm (chemical shift of benzylic $-\text{CH}_2-$). The protons NH signals were assigned by the

Table 3
Series 3: ^{13}C and ^1H chemical shifts δ (ppm) in $\text{DMSO}-d_6$



No.	N(3)H	N(1)H	H ₃	H ₄	C=S(q)	C=O(q)	C ₂ (q)	C ₅ (q)	C ₃ (t)	C ₄ (t)	Cl(q)	Co(t)	Cm(t)	Cp(t)
3a	12.47	11.04	7.75	6.40	178,9	157,6	143,2	158,4	120,4	109,5	138,1	124,3	128,7	126,3
3b	12.31	11.37	7.87	6.89	178,7	156,6	146,7	128,7	120,9	114,9	138,0	124,4	128,7	126,4
3c	12.29	11.38	7.93	6.80	178,7	156,6	140,9	144,4	120,9	110,1	138,0	124,3	128,6	126,3
3d	12.36	11.30	7.75	6.99	178,7	156,6	149,7	101,6	122,9	120,8	138,0	124,3	128,7	126,3
3e	12.61	11.74	5.52	8.76	177,5	154,6	148,1	163,2	116,5	113,4	137,9	120,7	128,9	124,6

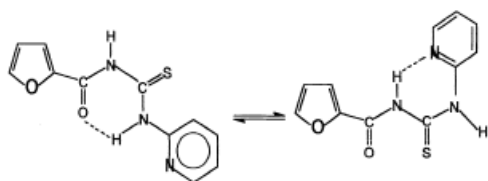


Fig. 7. Equilibrium proposed for 2j.

same procedure for the aliphatic substituted compounds in Series 2.

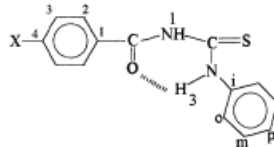
The furanic signals for protons and carbons are

not sensitive to the electronic effects by the substituents in N(3).

The $\delta^{13}\text{C}$ for the CS group in Series 2 is less affected than in Series 1. Drastic paramagnetic changes are not present as there are no free rotation in the CS–N(3) bond due to the intramolecular hydrogen bond. Some variation is detected for the $\delta^{13}\text{C}$ for CS and almost no effect is observed for CO. The $\delta^{13}\text{C}$ CS values lie between 178 and 180 ppm. This suggests that the use of very strong electron-withdrawing substituents may reduce the nucleophilic character of the CS group. This is a very important property for heavy metal selective ionophores.

Table 4

Series 4: ^{13}C and ^1H chemical shifts δ (ppm) in $\text{DMSO}-d_6$

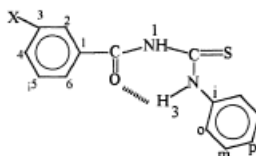


Para substituted:

No	NH-3	NH-1	AA'	BB'	C=S (q)	C=O (q)	C ₁ (q)	C ₂ (t)	C ₃ (t)	C ₄ (q)	C ₅ (q)	C ₆ (t)	C _m (t)	C _p (t)
4a	12.67	11.46	-	-	179.0	168.1	132.2	128.5	128.3	132.9	138.1	124.0	128.3	126.1
4b	12.64	11.30	7.87	7.32	179.1	168.9	130.0	129.3	128.6	143.6	138.1	124.0	128.6	126.1
4c	12.48	11.54	7.87	7.70	178.9	167.2	128.5	130.5	131.4	127.1	138.0	124.0	128.5	126.1
4d	12.69	11.21	7.94	6.98	179.2	168.4	130.8	130.8	113.9	163.4	138.2	124.0	128.5	126.1
4e	12.55	11.53	7.93	7.50	179.2	167.5	130.8	130.0	129.6	142.8	138.4	124.3	128.6	126.2
4g	10.50	10.50	8.15	8.30	*	163.9	140.8	129.1	123.4	149.3	138.8	124.1	128.6	128.3

*Not observed

Meta Substituted:



No	N(3)H	N(1)H	C=S (q)	C=O (q)	C ₁ (q)	C ₂ (t)	C ₃ (q)	C ₄ (t)	C ₅ (t)	C ₆ (t)	C _i (q)	C _o (t)	C _m (t)	C _p (t)
4f	12.55	11.69	178.9	167.3	133.6	128.4	134.1	132.6	130.0	127.1	138.0	123.9	128.5	126.1
4h	12.42	11.91	179.8	165.6	143.2	130.1	152.9	148.8	131.2	137.8	138.3	124.1	128.6	127.3

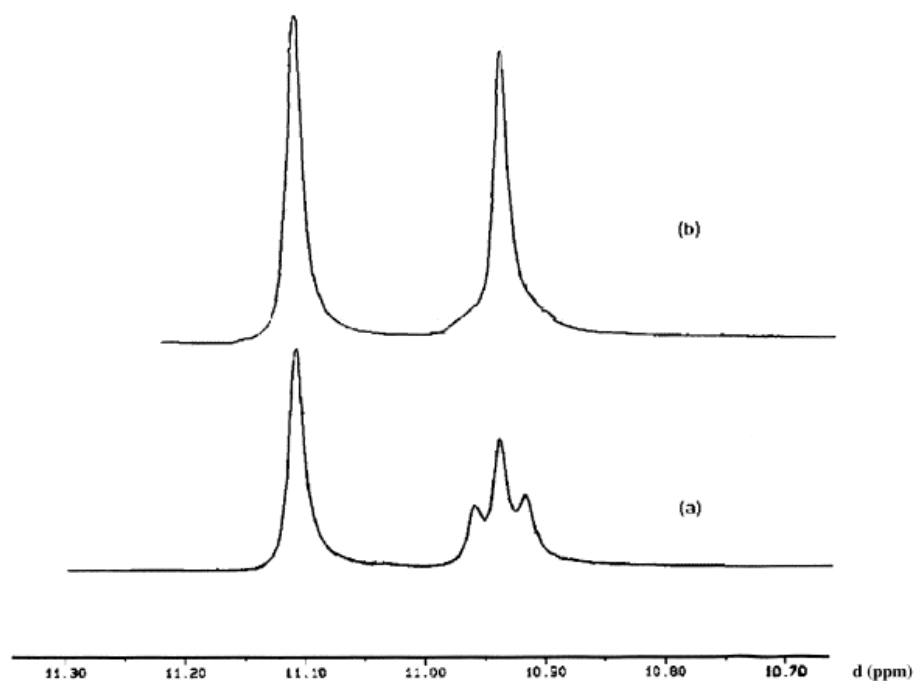


Fig. 8. ^1H NMR spectrum of compound **2d** irradiated at $\delta = 4.87$ ppm (chemical shift of $-\text{CH}_2-$).

3.3. Series 3 and 4

Tables 3 and 4 shown the chemical shift data in $\text{DMSO}-d_6$ for these Series, respectively. The ^1H NMR data for the NH protons from these series were already reported in $\text{DMSO}-d_6$ by Macias et al. [24]. A linear correlation with the Hammett constants and a significative electronic effect by the substituents was observed. The sensitivity val-

ues were: $\rho = -0.41$ and -0.28 for $\delta \text{HN}(3)$ in Series 3 and 4, respectively. The negative ρ value was due to the weakness of the intramolecular hydrogen bond; this can be explained by the lower basicity of the carbonylic oxygen atom, due to the effect of electron-withdrawing substituents in the aroyl group. Bigger and positive ρ values were reported for the acidic protons $\delta \text{HN}(1)$: $\rho = 0.79$ and 0.69 of Series 3 and 4, respectively.

Table 5
Regression analysis for chemical shift data versus Hammett constants

	$\delta \text{HN}(1)$			$\delta \text{HN}(3)$			δCO			δCS
	<i>R</i>	Slope	Error <i>XY</i>	<i>R</i>	Slope	Error <i>XY</i>	<i>R</i>	Slope	Error <i>XY</i>	<i>R</i>
Series 3	0.912	0.65	0.06	−0.899	−0.35	0.03	−0.994	−2.37	0.05	0.16
Series 4	0.991	0.69	0.03	−0.932	−0.30	0.04	−0.94	−3.0	0.4	0.49

The influence of the substituents in the aroyl groups using also the $\delta^{13}\text{C}$ was studied and analyzed. The correlation analysis results are shown in Table 5.

NO_2 substituents in compounds **3e** and **4g** cause a different behavior compared to other compounds in Series 3 and 4. If data for compounds **3e** and **4g** are included, the parameters of the correlation analysis become senseless or no acceptable coefficient R is achieved. This is observed in the $\delta^1\text{H}$ and $\delta^{13}\text{C}$ analyzes. Meta substituted NO_2 compound **4h** fits in the linear regression analyzes. Probably, another structure or conformation is present in compounds **3e** and **4g**, therefore, they were not included in this analysis. The sensitivity constants obtained in this work for $\delta^1\text{HN}(1)$ and $\delta^1\text{HN}(3)$ are similar of those previously reported by Macías et al. [24], but not identical because of the exclusion of **3e** and **4g**. The $\delta^{13}\text{C}$ values for CS groups do not correlate at all with the Hammett constants. They are poorly and randomly affected by the substituents present in the furoyl and benzoyl groups. On the other hand, the $\delta^{13}\text{C}$ values for CO groups are affected and show a linear correlation with σ . The sensitivity constants are big and negative in both Series ($\rho = -2.27$ and -3.0), indicating that the electron-withdrawal substituents shield the ^{13}C signal of CO.

3.4. General

The $\delta^{13}\text{C}$ values for CO group are higher for Series 4 (see Table 4), due to the greatest electron-donating effect of the furan ring, which shields this signal in Series 1–3.

As usual, the strongest effects are seen in the carbons of the substituted ring. In addition, it is noticed the marked shielding effect by I and Br [29] on the substituted carbon (C_5 in Series 3).

The $\delta^{13}\text{C}$ of the CS group in the furan Series 1 behaves different from Series 2 and 3. In Series 1, the values are disordered by sensitive substituent effects varying from 177 to 183 ppm. Moreover, the $\delta^{13}\text{C}$ of the CO group is about 4 ppm more shielded in Series 1 than in Series 2 and 3, due to the absence of an intramolecular hydrogen bonded O atom in Series 1. All these is caused by

the different environments and conformations caused by the absence of a fixed chelated structure.

4. Conclusions

Thirty-three aroylthioureas were studied by NMR and their chemical shift data were reported. Irregular, but strong substituent effects were observed in Series 1, particularly on $\delta^{13}\text{CS}$. For Series 2–4, the reported intramolecular bonded structure was demonstrated from the regular behavior and correlation analysis of the chemical shift values. Compounds **2j**–**l**, **3e** and **4h** are exceptions showing abnormal spectra. Compound **2j** presents two conformations at 21 °C which collapse at 80 °C, giving up the established structure for the rest of Series 2. An unusual situation was seen when strong electron-withdrawing substituents were present, such as CF_3 (**2k**), CN (**2l**) and NO_2 (**3e** and **4h**). They seem to favor other structures not yet established. In Series 3 and 4, the electronic effects of substituents affect linear and strongly the CO group. On the contrary, this effect is not transmitted through the $-\text{CO}-\text{NH}-$ system to the CS group, despite their near-planar structure.

Acknowledgements

The authors wish to thank CONACYT (Project 32718-E), the University of Havana (Cuba, Project Alma Mater) and the Hidalgo State Autonomous University (Mexico) for financial support. EO also recognizes to CONACYT (Mexico) for a research grant (980090).

References

- [1] J. Janata, Anal. Chem. 64 (1992) 196R.
- [2] E. Bakker, P. Bühlmann, E. Pretsch, Chem. Rev. 97 (1997) 3083.
- [3] P. Bühlmann, E. Pretsch, E. Bakker, Chem. Rev. 98 (1998) 1593.
- [4] A. Craggs, G. Moody, J. Thomas, Analyst 95 (1970) 910.
- [5] S. Sheen, J. Shih, Analyst 117 (1992) 1691.

- [6] A. Machado, *Analyst* 119, (1994) 2263.
- [7] S. Sheen, J. Shih, *Analyst* 117 (1992) 1691.
- [8] D.M. Rudkevich, W. Verboom, D.N. Reinhold, *J. Org. Chem.* 59 (1994) 3683.
- [9] I. Ibrahim, Y. Cemal, B. Humeira, *Analyst* 121 (1996) 1873.
- [10] E. Malinowska, *Analyst* 115 (1990) 1085.
- [11] E. Linder, K. Toth, E. Pungor, *Anal. Chem.* 56 (1984) 1127.
- [12] A. Borracino, L. Campanella, M. Sammartino, M. Tomasetti, *Sensors Actuators B* (1992) 535.
- [13] Fluka, *Catalogue of Ionophores*, 1998.
- [14] E. Otazo-Sánchez, L. Pérez-Marín, O. Estévez-Hernández, S. Rojas-Lima, J. Alonso-Chamarro, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, in press No.: B106919E (2001).
- [15] L. Pérez, Y. Martínez, O. Arias, O. Fonseca, E. Otazo, O. Estevez, Y. Fajardo, J. Alonso, J. Casabo, *Afinidad LV* 474 (1998) 130.
- [16] L. Pérez-Marín, G. Macedo-Miranda, P. Ávila-Pérez, E. Otazo-Sánchez, H. Carrasco-Ábrego, H. López-Valdivia, J. Alonso-Chamarro, O. Estévez-Hernández, *Afinidad LVI* 483 (1999) 295.
- [17] L. Pérez-Marín, G. Ortiz-Macedo, P. Ávila-Pérez, E. Otazo-Sánchez, H. López-Valdivia, J. Alonso-Chamarro, O. Estévez-Hernández, *Afinidad LVI* 484 (1999) 397.
- [18] L. Pérez-Marín, O. Gutiérrez-Lozano, P. Ávila-Pérez, E. Otazo-Sánchez, H. López-Valdivia, J. Alonso-Chamarro, *IBERSENSOR'98 Proceedings*, 1998, La Habana, 1999, p. 54.
- [19] L. Pérez-Marín, E. Otazo-Sánchez, G. Macedo-Miranda, P. Ávila-Pérez, J. Alonso Chamarro, H. López-Valdivia, *The Analyst* 125 (2001) 1787.
- [20] L. Pérez-Marín, H. López-Valdivia, P. Ávila-Pérez, E. Otazo-Sánchez, G. Macedo-Miranda, O. Gutiérrez-Lozano, J. Alonso Chamarro, J. De la Torres-Orozco, L. Carapia-Morales, *The Analyst* 126 (2001) in press.
- [21] I.B. Douglas, F.B. Dains, *J. Am. Chem. Soc.* 56 (1934) 719.
- [22] I.G. Gakh, Z.N. Nazarova, *Zh. Obschch. Khim.* 30 (1960) 2183.
- [23] I.G. Gakh, Z.N. Nazarova, *Zh. Obschch. Khim.* 32 (1962) 2548.
- [24] A. Macías, E. Otazo, G. Pita, R. Gra, I.P. Beletskaja, *Zhur. Org. Jimii.* 8 (5) (1982) 905.
- [25] E. Otazo, R. Gra, A. Macías, *Revista GENIC* 10 (2), (1979) 321.
- [26] *Ibid* 10 (2) (1979) 331.
- [27] E. Breitmaier, W. Voelter, *Carbon-13 NMR Spectroscopy* VCH Verlagsgesellschaft mb H, D-6940 Weinheim (RFA), Chapt. 3, p. 110.
- [28] A. Macías, E. Otazo, I.P. Beletskaja, *Zhur. Org. Jimii.* 18 (4) (1982) 681.
- [29] E. Breitmaier, W. Voelter, *Carbon-13 NMR Spectroscopy* VCH Verlagsgesellschaft mb H, D-6940 Weinheim (RFA), Chapt. 3, p. 117.

Aroylthioureas: new organic ionophores for heavy-metal ion selective electrodes †

Elena Otazo-Sánchez,^{a,†,a,b} Leonel Pérez-Marín,^{b,c} Osvaldo Estévez-Hernández,^b Susana Rojas-Lima^a and Julián Alonso-Chamarro^d

^a Centro de Investigaciones Químicas (CIQ), Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México

^b Instituto de Materiales y Reactivos (IMRE), Universidad de la Habana, 10400 La Habana, Cuba

^c Instituto Tecnológico de Toluca, Metepec, 52140 Estado de México, México

^d Grup de Sensors y Biosensors, Facultat de Ciències, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, Barcelona, España

Received (in Cambridge, UK) 5th March 2001, Accepted 6th August 2001

First published as an Advance Article on the web 10th October 2001

Thiourea derivatives (46 aroylthioureas) having different substituents close to the sulfur atom were synthesized and their ionophore potential in ion selective electrodes (ISEs) was examined. Structural considerations were taken into account based on the corresponding heavy-metal ISE parameters. As ionophores, some 1-furoyl-3-substituted thioureas (series 2) gave the best results in Pb(II), Hg(II) and Cd(II) ISEs. The strong intramolecular hydrogen bond in series 2 allows ligand interaction only through the C=S group. Substituents on the furan and phenyl rings give rise to low solubility in the membrane plasticizer. 3-Alkyl substituted furoylthioureas improve solubility but enhance oxidative processes with chain length. New X-ray diffraction (XRD) structures and theoretical DFT calculations were considered in the analysis of the substituent influence on the selectivity of ISEs. These new ionophores have advantages because of their stability, simple synthesis and easy modification of the sulfur binding ability resulting from substitution.

Introduction

Ionic and molecular recognition materials are subjects of interest due to their wide application. One such application concerns the development of chemical sensors which simplify the systematic control and prevention of water pollution and the protection of the environment.

The requirements of very low detection limits (LDL) and lower limits of linear response (LLLR), the reproducibility, the Nernstian response of the calibration curve (slope value = 59.16/Z_a mV decade⁻¹), the lifetime and the problem of high selectivity properties ($K_{A,B}^{pot}$) limit the suitability of the recent liquid and solid state membrane-based ISEs developed for environmental sensing. Liquid-membrane ion selective electrodes have many advantages.¹ The membranes are currently prepared with PVC, the plasticizer (mediator) and the immobilized-recognition-compound (so-called ionophore or carrier) directly deposited onto a conductive epoxy resin-graphite composite, without internal reference solution.² The construction of PVC membrane electrodes is easy to implement, inexpensive and reliable.³ These electrodes show good stability and their response is acceptable for analytical applications.

Many recognition compounds have been tested as ionophores in ion selective electrodes. Their structures are cyclic^{4,5} or acyclic.^{6–8} Some ionophores are commercially available⁹ and others have been reported in recent years.¹⁴

The principal membrane component is the ion recognition substance whose structural compatibility with ions was the

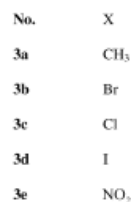
focus of study in the early years in order to provide the basis for a good sensitive and selective ISE. So far, the kinetics and thermodynamics of the process occurring in the membrane have been taken into account. A complicated multivariate mechanism is operative. The stability of the formed complex, the partition coefficient and the ion mobility depend on the media and they are important factors to be taken into account. The reversible ion-complex formation and the relative stability of the complex between the plasticizer and water, the solubility ratio of the ionophore and its complex between both media, the ion transport through the membrane, and the interface process define the final behaviour and suitability of ISEs. Only a few chemical sensors have been developed for monitoring the heavy-metal ions in water.¹⁴ Early reports of Pb²⁺ and Cd²⁺ ionophores present bis-amide and bis-thioamide functional groups¹⁰ in a so-called podand molecule (two arms) which chelates the ion.

Thioureas are well known as good ligands for metal ions and this property can be used in cation-selective membranes. In contrast, they have been reported as neutral ionophores in anion-selective electrodes.¹¹ The sulfur atom in the thioureido CS group is expected to be more nucleophilic than the corresponding CS group in thioamides. Some studies have been done on their complexation properties¹² and more recently with platinum-group metals.¹³

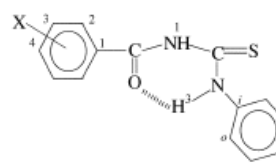
We first reported 2f as a good ionophore for Pb(II) ISE.^{14a} Compounds 2a and 1e were then reported for Pb(II)¹⁵ and Cd(II)¹⁶ ISEs, respectively. Our goal was achieved when we reported Hg(II) ISEs with ionophores 2b^{17a} and 1,3-diphenylthiourea.^{17b} Both showed good responses/selectivities and detected Hg(II) as Hg²⁺ and Hg(OH)⁺, depending on the pH of the solution. These are important features, as there have been no reports of good membrane Hg(II) ISEs. Moreover, the response mechanism and the complexation between Hg²⁺ and Hg(OH)⁺ with the membrane have been demonstrated.^{17c}

† Electronic supplementary information (ESI) available: detailed NMR data, including carbon types determined by DEPT experiments. See <http://www.rsc.org/suppdata/p2/b1/b102029n/>

† Present address: Carretera Pachuca Tulancingo Km 4.5, Colonia Ciudad Universitaria, 42035 Pachuca, Hidalgo, México. E-mail: elenaotazo@yahoo.com; Fax: (52-771)72000 ext 5075.

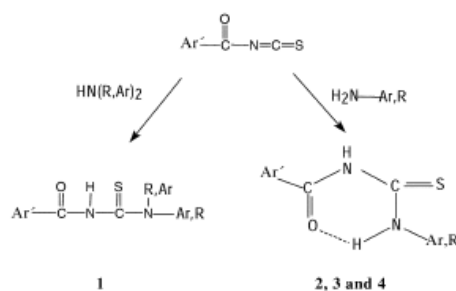
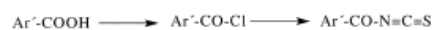


Series 3



No.	X
4a	H
4b	<i>p</i> -CH ₃
4c	<i>p</i> -Br
4d	<i>p</i> -OCH ₃
4e	<i>p</i> -Cl
4f	<i>m</i> -Cl
4g	<i>p</i> -NO ₂
4h	<i>m</i> -NO ₂

Series 4



Scheme 1

The ionophores presented have the advantages of quick and easy synthesis and purification,¹⁸ and the potential for dramatic steric and electronic variation in the region of the sulfur atom. Therefore, it is relatively simple to modify a convenient property (see Scheme 1). The stability of these compounds is such that they can be used for analytical purposes. We have classified them into four series: 1) 3,3-disubstituted furolythiouraes, 2) 3-monosubstituted furolythiouraes, 3) 1-(5-substituted)-furoyl-3-phenylthiouraes and

4) 1-(*meta* and *para* substituted)-benzoyl-3-phenylthioureas. Synthesized 1-furoyl- and 1-benzoylthioureas contain hydrophobic substituents and some lipophilic groups, which prevent the solubility of ionophores in the aqueous solutions tested. Best yields were obtained with primary and secondary aromatic amines (60–95%). Very low yields were obtained for aliphatic amines (30–70%), especially secondary ones, due to their higher nucleophilic character. In this case, competitive side-reaction at the C=O group was decreased by lowering the

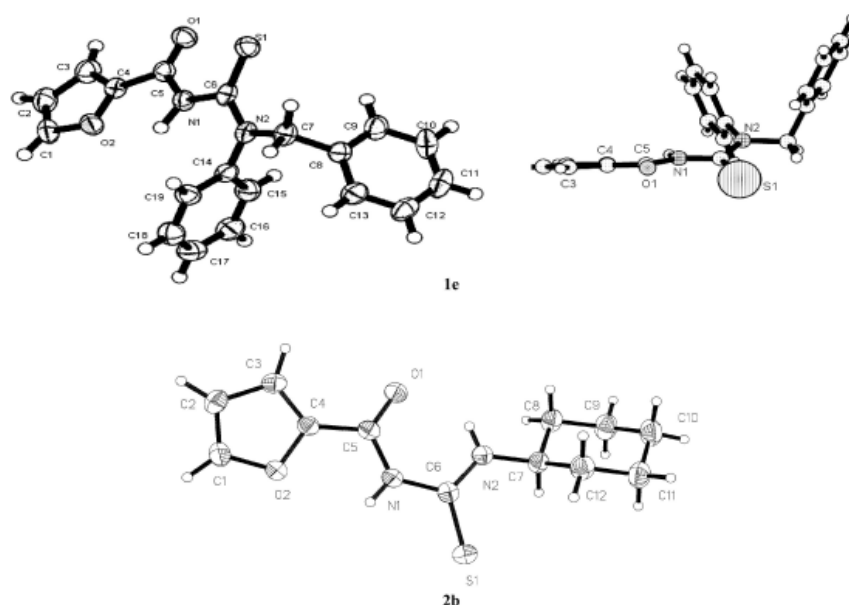


Fig. 1 ORTEP structures obtained for **2b** and **1e**.

reaction temperature to $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$. A total of 46 aroylthioureas (18 of which are new compounds) were synthesized and all were characterized. Characterization data are given in the supplementary information.†

XRD Structures

Structures **1e** and **2b** were obtained by monocrystal XRD. ORTEP structure diagrams are shown in Fig. 1. The crystallographic and structural data are given in Tables S1 to S13 of the Supplementary Information. For the representative compound **2b**, the intramolecular hydrogen bond is clearly demonstrated, as was earlier reported for series 2–4.¹⁹ Dihedral angles in the system CO–NH–CS–NH are close to 0° in **2b** in a fixed *E,Z* conformation with CO and CS groups in an “S”-shaped arrangement. The furan ring is about 30° out of plane in relation to the CO group, in an *anti* (*OO-trans*) conformation. A quasi-planar structure is observed. Compound **2b** shows the thioureido group in an equatorial position of the cyclohexyl ring, as expected.

Unlike **2b**, **1e** shows a nearly planar structure only at the furoylthioureido group (Fig. 1). The furan ring is only 5° out of plane with respect to the CO group. In addition, they are in an *anti* (*OO-trans*) conformation. The dihedral angles in the CO–NH–CS–NH system are nearly 0° in a *Z,Z* conformation, resulting in a “U”-shaped arrangement with respect to the CO and CS groups. The CS group is 22.5° out of plane. Both phenyl and benzyl groups are almost orthogonal with the thioureido near-plane (see Fig. 1). The *R* value of **1e** is higher than that of **2b**. It is assumed that the reason for this is the quality (the R_{int} value is rather high) and weakness of the crystal.

The structure of **1e** has recently been calculated by DFT methods.²⁰ The calculated structural parameters do not agree with those reported here by XRD, with the exception of the observed “U”-shaped arrangement of the CO and CS groups. The main differences are observed with the dihedral angles. The theoretical structure locates the phenyl group in a *Z* position almost in the plane of the N–CS group. In contrast, XRD shows this group in an *E* position, at 84.4° to the N–CS plane.

Therefore, it will be necessary to recalculate the orbital data based on the experimental data reported here for this compound.

From the published data¹⁹ and the XRD structure of **2b**, we can generalize that series 2, 3 and 4 present a strong intramolecular hydrogen bond, in a nearly planar rigid *E,Z* structure. The theoretical structures calculated for **2f**²¹ and **2a**²⁰ agree with this fact, therefore, the reported orbital data are reliable. Consideration of the frontier orbitals suggests that coordination with soft heavy-metal ions should only be through the sulfur atom with no chelate formation taking place. Unlike series 2, in series 1 chelate formation is more feasible.

Sensor behaviour: Nernstian response and selectivity

In ISEs, the criterion for ionophore suitability to a specific ion sensor is based on its linear (Nernstian) response towards the analyte ion in a range of concentrations. This range and the calibration parameters are determined from a graphic potential (*E*/mV) vs. activity (*a*/M) of the analyte ion. Frequently, the electrode does not give any response, or, it might show an erratic (non-linear) response. In some cases, even when there is a linear response, an invalid slope value for an ion is obtained (slope value $\neq 59.16/Z_a$ mV decade⁻¹). In those cases, it is assumed to be an inadequate ionophore for the detection of the ion. Fig. 2 shows representative electrochemical behaviour for **2f** in a Pb^{2+} ISE.¹⁴ In Fig. 2 the LLLR and LDL are graphically represented.

Table 1 shows the general primary results obtained from the studied thioureas in ISEs. Table 2(a), (b) contains the calibration parameters and selectivity coefficients obtained for them. As shown in Table 2(a), only **1e**, **1f**, **2a**, **2b**, **2f** and **2m** gave reversible and Nernstian responses in the respective constructed sensors.

When a Nernstian response is obtained for a sensor, a second challenge might be solved: selectivity. Fig. 3, 4 and 5 show graphically the selectivity coefficients obtained for the ISEs. Many methods have been developed²² to determine the potentiometric selectivity coefficients $K_{A,B}^{\text{pot}}$. They measure changes of potential in the presence of two ions

Table 1 Summary of ionophore behaviour suitability in studied thioureas^a

Compound	Solubility in TEHP	Response/ion = slope value	Notes about ionophore
1a, 1g	Yes	Not yet studied	Low yields of 1a
1b, 1c	Yes	No response: poisoned	Low yields, difficult to purify
1d	No	—	—
1e	Moderate	Nernst/Cd = 29.28 mV decade ⁻¹	Very low selectivity
1f	Yes	No Nernst/Pb = 45 mV decade ⁻¹	—
2a	Yes	Nernst/Pb = 29.17 mV decade ⁻¹	Very low selectivity
2b	Yes	Nernst/Hg: 58.72 mV decade ⁻¹ at pH = 7 28.32 mV decade ⁻¹ at pH = 4 Nernst/Pb = 28 mV decade ⁻¹ No Nernst/Ag = 45 mV decade ⁻¹	Very high selectivity
2c, 2d, 2e ^b	No	—	Turns dark
2f	Yes	Nernst/Pb = 30 mV decade ⁻¹	Good selectivity
2g, 2r, 2s	Yes	Not yet studied	—
2h, 2t–z	No	—	—
2i	Yes	Undergoing study in optical sensors	Shows fluorescence
2j, 2m–q	No	Not recommended	Present interferent functional groups
2k, 2l	Yes	No response to any ion	—
2m ^b	Yes	Nernst/Pb = 28.7 mV decade ⁻¹	Very high selectivity
3a, 3c	Yes	Not yet studied	—
3b, 3d, 3e	No	—	—
4a	Moderate	No Nernst/Pb = 43 mV decade ⁻¹	Lower solubility
4b	Yes	Not yet studied	—
4c, 4e–h	No	—	—

^a Solubility ≥ 20 mg in 100 g plasticizer TEHP. TEHP was the best solvent for these compounds. ^b Soluble in DOS and *o*-NPOE.

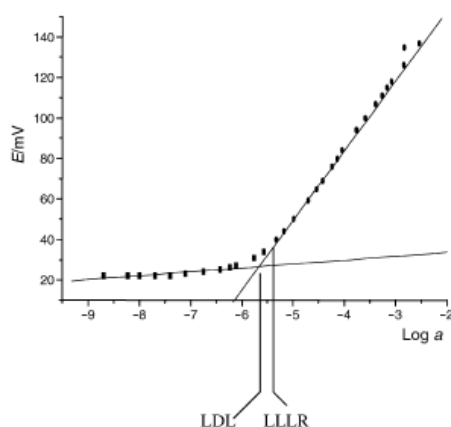


Fig. 2 Calibration curve for Pb²⁺ ISE constructed with 2f. LLLR and LDL are represented.

simultaneously: the principal and the interfering ions. To facilitate the comprehension of the data, it should be mentioned that $K_{A,B}^{pot}$ (potentiometric selectivity coefficient) is calculated by the fixed interference method by eqn. (1), where a_A and a_B are the

$$K_{A,B}^{pot} = a_A / (a_B)^{Z_A/Z_B} \quad (1)$$

activities, and Z_A and Z_B are the charges of the principal (A) and interfering (B) ions, respectively.

The quoted values of $K_{A,B}^{pot}$ were mostly determined by the fixed interference method. Other methods approved by IUPAC have also been tested and no significant differences in $K_{A,B}^{pot}$ values were observed.^{17b} $K_{A,B}^{pot}$ indicates the extent of the selectivity of a given ion sensor towards the interfering ions. The reference value is taken for the specific principal ion ($\log K_{A,B}^{pot} = 0$). Consequently, the values quoted in Table 2(b) reflect the bigger or smaller selectivity behaviour, between the ion sensed and the interfering ion, of a given ionophore.

Pb(II) ionophores

Good Pb(II) ISEs were obtained with ionophores 2f^{14a} and 2m.^{14b} The latter presents the best slope and calibration

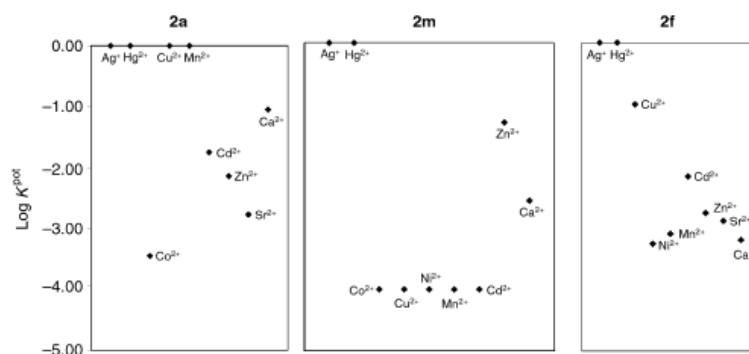


Fig. 3 Selectivity in Pb(II) sensors: potentiometric selectivity coefficient $K_{A,B}^{pot} = a_A / (a_B)^{Z_A/Z_B}$, $\log K_{A,B}^{pot} \geq 0$, strong interference—the sensor responds mainly to the interfering ion; $\log K_{A,B}^{pot}$ between -2 and -1 , moderate interference; $\log K_{A,B}^{pot} \leq -3$; no interference.

Table 2 Summary of experimental data obtained for thiourea-based heavy metal ISEs

(a) Calibration parameters

Ionophore	1,3-Diphenylthiourea	2f	1e	2a	2b	2m	1f	4a
Ion sensor	Hg ²⁺ and Hg(OH) ⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Hg ²⁺ and Hg(OH) ⁺	Pb ²⁺	Pb ²⁺	Pb ²⁺
Slope ^a	30.8 and 58.6	30	29.28	29.17	28.32 and 58.72	28.7	45	43
LLLR ^b	2.0×10^{-6} and 6×10^{-6}	3.7×10^{-6}	2×10^{-4}	3.7×10^{-3}	7×10^{-6} and 4.15×10^{-6}	4.8×10^{-7}	1.99×10^{-4}	N.S. ^c
LDL ^c	2×10^{-6} and 4×10^{-6}	1.7×10^{-6}	8×10^{-5}	3.7×10^{-5}	5.0×10^{-6} and 3.4×10^{-6}	3.6×10^{-8}	6.3×10^{-5}	N.S. ^c
Lifetime	6 weeks	8 months	6 weeks	6 weeks	8 weeks	4 months	20 days	15 days
Plasticizer	TEHP	TEHP	TEHP	TEHP	TEHP	<i>o</i> -NPOE	TEHP	TEHP

(b) Selectivity parameters

Selectivity: log K_{AB}^{rel} for reliable sensors ^d						
Ionophore	1,3-Diphenylthiourea	2b	2a	2f	2m	1e
Hg ⁺	0	0	0.00	0.00	0.00	0.00
Ag ⁺	-0.20	-1.44	0.00	0.00	0.00	-0.03
Co ²⁺	-4.57	-4.54	-3.45	N.S. ^e	-4.00	-1.84
Cu ²⁺	-4.10	-4.51	0.00	-1.00	-4.00	-1.75
Pb ²⁺	-4.27	-4.32	0	0	0	0.20
Mn ²⁺	-3.15	-4.55	0.00	-3.10	-4.00	N.S. ^e
Cd ²⁺	-4.87	-4.50	-1.75	-2.17	-4.00	0
Zn ²⁺	-4.58	-4.55	-2.14	-2.76	-1.29	N.S. ^e
Sr ²⁺	-4.70	-4.51	-2.77	-2.89	N.S. ^e	-1.97
Ca ²⁺	N.S. ^e	-4.57	-1.05	-3.20	-2.56	N.S. ^e
Ni ²⁺	N.S. ^e	N.S. ^e	N.S. ^e	-3.26	-4.00	N.S. ^e

^a Slope = Sensitivity in linear response range of calibration curve. (Ideal value for M²⁺ ion = 29.6 mV decade⁻¹ and for M⁺ = 59.1 mV decade⁻¹).

^b Lower limit of linear response. ^c Lower detection limit. ^d Potentiometric selectivity coefficient $K_{AB}^{\text{rel}} = a_A/(a_B)^{Z_A/Z_B}$, log $K_{AB}^{\text{rel}} \geq 0$, strong interference: the sensor responds mainly to the interfering ion; log K_{AB}^{rel} between -2 and -1, moderate interference; log $K_{AB}^{\text{rel}} < -3$, no interference. ^e N.S. = not studied; no data reported.

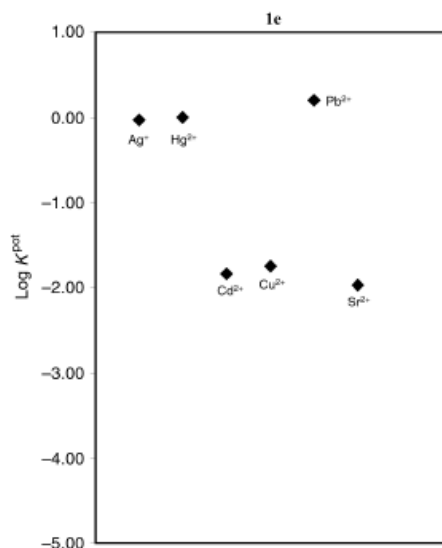


Fig. 4 Selectivity in the Cd(II) sensor: potentiometric selectivity coefficient $K_{AB}^{\text{rel}} = a_A/(a_B)^{Z_A/Z_B}$, log $K_{AB}^{\text{rel}} \geq 0$, strong interference—the sensor responds mainly to the interfering ion; log K_{AB}^{rel} between -2 and -1, moderate interference; log $K_{AB}^{\text{rel}} < -3$, no interference.

parameters²³ (see Table 2(a)). Both sensors also have excellent lifetimes and good selectivity. Fig. 3 compares the selectivity of the three reported Pb(II) sensors. However, there is significant interference due to Hg²⁺ and Ag⁺. As shown in Fig. 3, 2m displays better selectivity than 2f. It might be assumed that the most satisfactory parameters and selectivity are due to the presence of a lipophilic group C₁₄H₂₀ in the molecule. A 2m

sensor was also constructed with a different plasticizer, *o*-nitrophenyl octyl ether (*o*-NPOE).

A mediocre Pb(II) ISE was made with 2a. It exhibited a Nernstian response towards Pb²⁺ with a very low selectivity. A chelate interaction with most ions was proposed²⁰ to explain this poor selectivity. Due to the high stability of the chelates, the reversibility of the processes is very low and the lifetime, LDL, LLLR and selectivity of the ISEs are consequently very poor. Substituents with ion-complexing groups in the side chains are strongly not recommended. Compound 1f gave a very poor Pb(II) sensor, with a very low lifetime. The selectivity was not studied.

Cd(II) ionophores

We obtained a linear response for the ISE constructed with 1e¹⁶ towards Cd²⁺. Pb²⁺ causes significant interference, as do Hg²⁺ and Ag⁺. The log K_{AB}^{rel} values are represented graphically in Fig. 4. The introduction of another group (benzyl) at N(3) prevents the fixed intramolecular H-bonded configuration and causes a dramatic change in the behaviour of 1e and 2f in the ISEs. This fact suggests that the site of interaction with ions differs between both types of ionophore. It seems that the oxygen atom of CO has an important role in the coordination of Cd²⁺ by chelate formation in 1e as has been proposed.²⁰ This Cd(II) ISE showed many important interferences. Hence, this is not a recommended ionophore due to its low selectivity. Note that a similar situation was observed for the 1f-constructed Pb(II) ISE.

Hg(II) ionophores

The Hg(II) ion is not easily tested by means of ISEs. There are very few acceptable ionophores reported, and those have many disadvantages¹⁴ and a limited pH range for their use. In the literature, almost all ISEs studied respond non-linearly towards Hg(II) or have a very short lifetime.⁵ This ion has poisoned the membrane in many of our studied ISEs due to the strong attraction to the sulfur atom. However, the new compound 2b is able to meet this challenge.

Table 2 Summary of experimental data obtained for thiourea-based heavy metal ISEs

(a) Calibration parameters

Ionophore	1,3-Diphenylthiourea	2f	1e	2a	2b	2m	1f	4a
Ion sensor	Hg ²⁺ and Hg(OH) ⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Hg ²⁺ and Hg(OH) ⁺	Pb ²⁺	Pb ²⁺	Pb ²⁺
Slope ^a	30.8 and 58.6	30	29.28	29.17	28.32 and 58.72	28.7	45	43
LLLR ^b	2.0×10^{-6} and 6×10^{-6}	3.7×10^{-6}	2×10^{-4}	3.7×10^{-3}	7×10^{-6} and 4.15×10^{-6}	4.8×10^{-7}	1.99×10^{-4}	N.S. ^c
LDL ^c	2×10^{-6} and 4×10^{-6}	1.7×10^{-6}	8×10^{-5}	3.7×10^{-5}	5.0×10^{-6} and 3.4×10^{-6}	3.6×10^{-8}	6.3×10^{-5}	N.S. ^c
Lifetime	6 weeks	8 months	6 weeks	6 weeks	8 weeks	4 months	20 days	15 days
Plasticizer	TEHP	TEHP	TEHP	TEHP	TEHP	<i>o</i> -NPOE	TEHP	TEHP

(b) Selectivity parameters

Selectivity: log K_{AB}^{rel} for reliable sensors ^d						
Ionophore	1,3-Diphenylthiourea	2b	2a	2f	2m	1e
Hg ⁺	0	0	0.00	0.00	0.00	0.00
Ag ⁺	-0.20	-1.44	0.00	0.00	0.00	-0.03
Co ²⁺	-4.57	-4.54	-3.45	N.S. ^e	-4.00	-1.84
Cu ²⁺	-4.10	-4.51	0.00	-1.00	-4.00	-1.75
Pb ²⁺	-4.27	-4.32	0	0	0	0.20
Mn ²⁺	-3.15	-4.55	0.00	-3.10	-4.00	N.S. ^e
Cd ²⁺	-4.87	-4.50	-1.75	-2.17	-4.00	0
Zn ²⁺	-4.58	-4.55	-2.14	-2.76	-1.29	N.S. ^e
Sr ²⁺	-4.70	-4.51	-2.77	-2.89	N.S. ^e	-1.97
Ca ²⁺	N.S. ^e	-4.57	-1.05	-3.20	-2.56	N.S. ^e
Ni ²⁺	N.S. ^e	N.S. ^e	N.S. ^e	-3.26	-4.00	N.S. ^e

^a Slope = Sensitivity in linear response range of calibration curve. (Ideal value for M²⁺ ion = 29.6 mV decade⁻¹ and for M⁺ = 59.1 mV decade⁻¹).

^b Lower limit of linear response. ^c Lower detection limit. ^d Potentiometric selectivity coefficient $K_{AB}^{\text{rel}} = a_A/(a_B)^{Z_A/Z_B}$, log $K_{AB}^{\text{rel}} \geq 0$, strong interference: the sensor responds mainly to the interfering ion; log K_{AB}^{rel} between -2 and -1, moderate interference; log $K_{AB}^{\text{rel}} < -3$, no interference. ^e N.S. = not studied; no data reported.

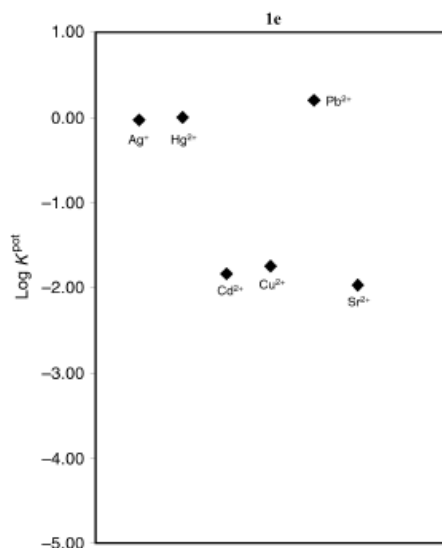


Fig. 4 Selectivity in the Cd(II) sensor: potentiometric selectivity coefficient $K_{AB}^{\text{rel}} = a_A/(a_B)^{Z_A/Z_B}$, log $K_{AB}^{\text{rel}} \geq 0$, strong interference—the sensor responds mainly to the interfering ion; log K_{AB}^{rel} between -2 and -1, moderate interference; log $K_{AB}^{\text{rel}} < -3$, no interference.

parameters²³ (see Table 2(a)). Both sensors also have excellent lifetimes and good selectivity. Fig. 3 compares the selectivity of the three reported Pb(II) sensors. However, there is significant interference due to Hg²⁺ and Ag⁺. As shown in Fig. 3, 2m displays better selectivity than 2f. It might be assumed that the most satisfactory parameters and selectivity are due to the presence of a lipophilic group C₁₄H₂₀ in the molecule. A 2m

sensor was also constructed with a different plasticizer, *o*-nitrophenyl octyl ether (*o*-NPOE).

A mediocre Pb(II) ISE was made with 2a. It exhibited a Nernstian response towards Pb²⁺ with a very low selectivity. A chelate interaction with most ions was proposed²⁰ to explain this poor selectivity. Due to the high stability of the chelates, the reversibility of the processes is very low and the lifetime, LDL, LLLR and selectivity of the ISEs are consequently very poor. Substituents with ion-complexing groups in the side chains are strongly not recommended. Compound 1f gave a very poor Pb(II) sensor, with a very low lifetime. The selectivity was not studied.

Cd(II) ionophores

We obtained a linear response for the ISE constructed with 1e¹⁶ towards Cd²⁺. Pb²⁺ causes significant interference, as do Hg²⁺ and Ag⁺. The log K_{AB}^{rel} values are represented graphically in Fig. 4. The introduction of another group (benzyl) at N(3) prevents the fixed intramolecular H-bonded configuration and causes a dramatic change in the behaviour of 1e and 2f in the ISEs. This fact suggests that the site of interaction with ions differs between both types of ionophore. It seems that the oxygen atom of CO has an important role in the coordination of Cd²⁺ by chelate formation in 1e as has been proposed.²⁰ This Cd(II) ISE showed many important interferences. Hence, this is not a recommended ionophore due to its low selectivity. Note that a similar situation was observed for the 1f-constructed Pb(II) ISE.

Hg(II) ionophores

The Hg(II) ion is not easily tested by means of ISEs. There are very few acceptable ionophores reported, and those have many disadvantages¹⁴ and a limited pH range for their use. In the literature, almost all ISEs studied respond non-linearly towards Hg(II) or have a very short lifetime.⁵ This ion has poisoned the membrane in many of our studied ISEs due to the strong attraction to the sulfur atom. However, the new compound 2b is able to meet this challenge.

Table 3 Summary of relevant orbital features calculated on structures **2f** and 1,3-diphenylthiourea

Parameter	1,3-Diphenylthiourea	2f
$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$	-2.326	-3.095
$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	-4.943	-5.437
$E_{\text{HOMO}-1}/\text{eV}$	-5.310	-5.654
$E_{\text{HOMO}-2}/\text{eV}$	-5.933	-6.374
η^a	1.302	1.171
σ^b	0.768	-0.854
χ^c	3.634	4.266
Charge on S atom	-0.210	-0.189
Bond order S=C	1.67	1.689
%S coefficient on HOMOs	68.19 and 48.26	70.87 and 30.18
%O coefficient on HOMOs	—	0.33 and 0.17

^a Hardness $\eta = \Delta E/2$. ^b Softness $\sigma = 1/\eta$. ^c Absolute electronegativity $\chi = (E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}})/2$. Energy units, eV.

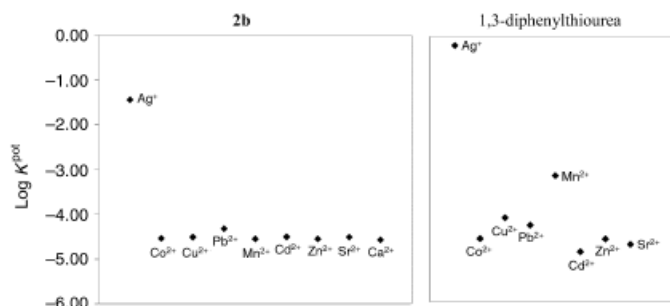


Fig. 5 Selectivity in Hg(II) sensors; potentiometric selectivity coefficient $K_{\text{Hg}}^{\text{pot}}$ = $a_{\text{Hg}}/(a_{\text{M}})^{Z_{\text{Hg}}/Z_{\text{M}}}$. $\log K_{\text{Hg}}^{\text{pot}} \geq 0$, strong interference—the sensor responds mainly to the interfering ion; $\log K_{\text{Hg}}^{\text{pot}}$ between -2 and -1, moderate interference; $\log K_{\text{Hg}}^{\text{pot}} \leq -3$, no interference.

The change of the phenyl group in **2f** for a cyclohexyl in **2b**, resulted in an excellent sensor for Hg(II).^{17a} It experiences no interferences from other ions and the lifetime is acceptable. This fact suggests that the nearby planar phenyl group participates in the coordination of **2f** with Hg(II) ions. The interaction centre is not only the S atom. The saturated cyclohexyl group raises the selectivity and lowers the reactivity towards the two detected Hg(II) species: Hg²⁺ and Hg(OH)⁺. The wider range of pH for the medium is also another advantage of this sensor.

In order to observe the influence of the furoyl group and the intramolecular hydrogen bond present in the most suitable series **2**, ISEs were constructed with **4a** and the commercially available 1,3-diphenylthiourea. The benzoylthiourea **4a** was not soluble enough in any plasticizer used for the membrane preparation and the ISE showed poor results with very short lifetimes (see Tables 1 and 2). The furoyl group confers better membrane solubility on the structure than the benzoyl group does.

In contrast with **2f**, the reactivity of 1,3-diphenylthiourea towards heavy metal ions was reduced, resulting in another Hg(II) sensor with very high selectivity, except for the Ag⁺ ion.^{17b} As seen in Fig. 5 for the two reported Hg(II) sensors, **2b** shows better selectivity than 1,3-diphenylthiourea. This is probably due to the higher solubility of **2b** in TEHP [tris-(2-ethylhexyl) phosphate].

Frontier orbital analysis

Table 3 shows the principal orbital parameters calculated for **2f** and 1,3-diphenylthiourea. In this paper, we reject the orbital data reported for **1e** due to the differences between calculated and XRD structures. Also, we have calculated the absolute electronegativity χ of both structures. 1,3-Diphenylthiourea and **2f** present a very similar picture as regards HOMO–HOMO-1 separation. They are so close that it may be assumed that both have almost the same weight in the nucleophilic response. The sulfur atom makes a large contribution to the

HOMO and HOMO-1, very similar to 1,3-diphenylthiourea. The carbonyl oxygen atom participates hardly at all in the HOMOs of **2f**. The calculated χ is slightly greater in **2f**. The introduction of a furoyl group in the thioureido system increases the softness of the sulfur atom. Both facts might explain the greater reactivity of **2f** towards Hg(II) species than 1,3-diphenylthiourea.

It has also been stated²⁰ that hydrogen-bonded carbonyl-thioureido systems (in **2a** and **2f**) exhibit independent behaviour of the OC–NH and SC–NH groups, regarding their bond order sequences.

Structure of the plasticizer

Solubility in the plasticizer is an important feature which influences the response of the sensor. Fig. 6 shows the structures of some frequently used plasticizers in membrane preparations. The most suitable for the solubility of the thioureas studied were TEHP, dibutyl phthalate (DBP) and *o*-NPOE. They contain big lipophilic chains and basic groups which interact with the more acidic NH-1 in arylthioureas. Both facts make the compounds advantageous as plasticizers with these thioureas and support the ionophore behaviour. In general, the best results were obtained with TEHP, the most basic and lipophilic solvent. The interaction with the acidic NH promotes the solubility and enhances the nucleophilic character of the neighbouring sulfur atom.

An example is given in the comparison of the results between **2f** and **2m**. Lipophilic groups in **2m** raise the LLLR and LDL in comparison with **2f**. There is better solubility in other mediators, such as *o*-NPOE. This solvent also has inferior basic properties compared with TEHP. This might explain the lower reactivity and better selectivity of **2m** towards Cu²⁺ and Cd²⁺.

The solubility of these compounds was tested in all the plasticizers. It was seen that the plasticizer with the best capacity was TEHP, the one with the strongest interaction with the acidic NH and bigger lipophilic groups. Only the general

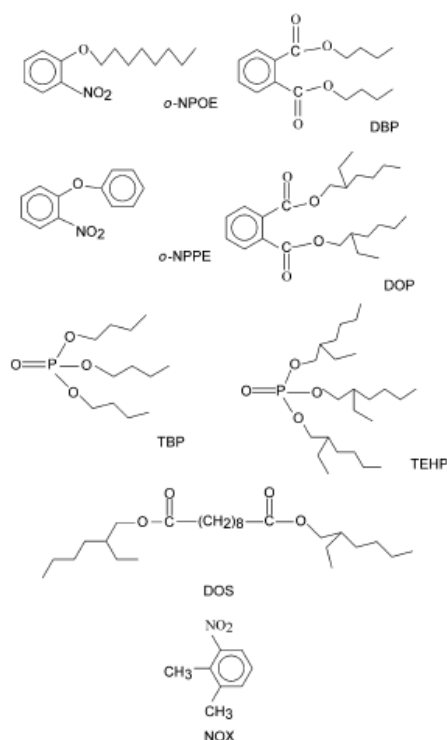


Fig. 6 Structures of plasticizers commonly used in membrane preparations.

solubility tests in TEHP are shown in Table 1. Many compounds of series 2, 3 and 4 were not soluble enough in many plasticizers. It was assumed that a solubility of ≥ 20 mg in 100 mg of plasticizer is more than suitable for the preparation of the membrane.

Conclusions

To gauge the usefulness for potentiometric sensors, forty six aroylthioureas were tested as ionophores. Regarding the structures of thioureas as heavy-metal ionophores for ISEs, the best choices for high selectivity and sensibility are the following: (a) 3-monosubstituted furoylthioureas (series 2) are strongly recommended. Their coordination strength and liposolubility can be easily modulated. (b) Series 3 and 4 are not suitable due to their low solubility in the plasticizers. Non-substituted 1-benzoyl-3-phenylthiourea shows poor reproducibility with no Nernstian responses, however, furoylthioureas do (series 2 and 4). (c) In all cases, long carbon chains are recommended as substituents in phenyl or furan rings, in order to raise liposolubility and to prevent the loss of the ionophore from the membrane. It is seen that the LDL and LLLD improve with this modification. (d) Series 1 showed poor selectivity due to chelate formation with metal ions. These compounds are not recommended as ionophores. For the same reason, functionalised side groups should be avoided to prevent chelate formation, which diminishes the lifetime of the sensor or poisons the membrane due to very stable complex formation. (e) Weakly reactive furoylthioureas, 3-cycloalkyl-substituted, or simply 1,3-diarylthioureas make the best sensors for Hg^{2+} . In both cases the substituent group lowers the nucleophilic character of the sulfur atom and raises the liposolubility. (f) Compounds 2e and 2k, the latter with strong electron-withdrawing groups and

good membrane solubility, might be tested. In the case of 2e the plasticizer cannot be TEHP, but it was soluble enough in o-NPOE and bis(2-ethylhexyl) sebacate (DOS), which could have the advantage of a lower NH interaction. (g) 3-Aryl-substituted furoylthioureas of series 2 with quasi-planar fixed intramolecularly bonded structures gave long-lifetime sensors for Pb^{2+} . It is presumed that the phenyl group participates in the complex formation with $\text{Pb}(\text{II})$, but also with the interfering ions. Compounds of series 2 with bulky and electron-withdrawing substituents near the C=S group, which prevent interactions with the sulfur atom, should be synthesized and tested as sensors for softer ions. Compounds 2f, 2m, 2b and 1,3-diphenylthiourea are the most recommended new ionophores for Pb^{2+} and Hg^{2+} sensors.

Experimental

Ionophores

Some thioureas of series 2–4 have been synthesized and reported in previous papers.¹⁸ Identification data for such known thioureas and eighteen new ones are included in the electronic supplementary information.† Reagents for their synthesis were commercially available from Merck and Fluka (amines, furoic acid, and substituted benzoic acids) and were dried and used without further purification. NH_4SCN (Merck) was recrystallized from ethanol and kept under dry conditions. Furoyl chloride was obtained by reaction of dried furoic acid with freshly distilled SOCl_2 which was refluxed for 5–6 h. Excess of SOCl_2 was removed and furoyl chloride was distilled at normal pressure (fraction of bp 160–165 °C). Substituted furoyl chlorides and benzoyl chlorides were obtained similarly, and the excess of SOCl_2 removed without further distillation. Solvents (acetone, ethanol) were dried with Na_2SO_4 , distilled and stored over molecular sieves. Melting points are uncorrected and were determined on a micro stage block. Elemental analyses were performed at the Instrumental Service of the Faculty of Sciences at the Autonomous University of Barcelona. FTIR spectra were recorded on a Philips Analytical PU9600 Fourier transform spectrometer. ^1H and ^{13}C NMR spectra were measured at 250 MHz on a Bruker AC-250F with an ASPECT 3000 computer at frequencies of 250 MHz (^1H) and 62.89 MHz (^{13}C) at 25 °C. Samples were dissolved in $\text{DMSO}-d_6$ at 5% (w/v) and TMS was used as internal reference. DEPT experiments were done with protonic pulses at 135° and 90°. Some assignments were made by HETCOR ^{13}C – ^1H . Detailed NMR data (including carbon types determined by DEPT experiments) are included in the supplementary information.†

General procedure for syntheses¹⁸

CAUTION: many aroyl chlorides are lachrymators, especially, furoyl chloride. The crude products have a strong, foul smell. All procedures must be carried out in a well-ventilated hood. Under dry conditions, the aroyl chloride (30 mmol) was added to a solution of (30 mmol, 2.28 g) NH_4SCN in dried acetone (15 ml) with magnetic stirring, at room temperature over 10 min, after which a white precipitate of NH_4Cl appeared. Without filtration, 30 mmol of the appropriate aromatic amine in acetone (20 ml) were slowly added at room temperature (30 °C) with stirring. The recommended temperature for the addition of aliphatic primary amines is 0–5 °C and for secondary aliphatic amines –15 °C. When the mixture reached room temperature, it was refluxed for 10 min. After cooling, the reaction mixture was poured slowly into 400 ml ice-water with strong stirring. The aroylthiourea precipitated as a solid or an oily product. In the latter case, the mixture was left to stir overnight. The crude product was filtered off, dried and recrystallized (ethanol or DMF–ethanol 20 : 80), then washed with cool diethyl ether. The purity was tested by TLC (glass plates of 2.6 × 7.5 cm, 0.25 mm thick, Silica Gel G Nach Stahl –60). The

solvents used were benzene–chloroform (90 : 10) and chloroform–water (saturated). This method was used to prepare 46 aroylthioureas, which were recrystallized twice for analytical purposes. The ionophore 1,3-diphenylthiourea (Merck) was purified by double recrystallization from ethanol and dried over CaCl_2 for several days.

XRD measurements

The X-ray crystallographic studies for compounds **1e** and **2b**§ were done on a Bruker Smart 6000 diffractometer, $\lambda_{\text{Mo K}\alpha} = 0.71069 \text{ \AA}$, graphite monochromator, $T = 293 \text{ K}$, 2θ range $2 < \theta < 25^\circ$. After optical alignment the cell parameters were determined by using the reflections collected on four sets of 20 frames each (program SMART²³). Data were collected in the hemisphere mode. Data on a total of 1321 frames were used for data reduction (program SAINT-NT²⁴). Corrections were made for Lorentz and polarization effects. Data were obtained by rotating φ successively by 0.3° using two different χ settings. The structure solution and refinement was performed with the program package SHELXTL-NT.²⁵ Non-hydrogen atoms were refined anisotropically by full-matrix least squares. Hydrogen atoms were positioned geometrically and refined using a “riding model”.

Potentiometric measurements

These were made with a Cole Parmer digital potentiometer Model 59003-00, $\pm 0.1 \text{ mV}$ sensitivity. The reference electrode was an Orion Model 90-00-01, double-junction Ag/AgCl electrode. pH values were determined with a Cole Parmer Model 05772-20 simple junction glass electrode. LABNET Model V-20, 2–20 μl and BRAND 20–100 μl micropipettes were used.

Membrane and electrode preparations

The conventional method was employed^{26,27} for electrode preparation and calibration.

A^{pot} determinations

The fixed interference method was utilized. The detailed experimental methodology is fully described.²¹

Reagents and solutions for electrode preparation and potentiometric measurements

Standard solutions with pure water ($0.1 \mu\text{S cm}^{-1}$) and the appropriate analytical-reagent grade salts were prepared according to the literature.^{9–16} Tris(2-ethylhexyl) phosphate (TEHP) was used as the solvent mediator in most cases. High molecular weight poly(vinyl chloride) (PVC) and tetrahydrofuran (THF) were purchased from Aldrich. The graphite–epoxy transducer was prepared with powdered graphite (1–2 μm) purchased from Aldrich, Araldite M4 and hardener (HR) HY5162 from Ciba-Geigy (Basel, Switzerland).

Acknowledgements

We are grateful to the CONACYT project 32718-E and for the support given by the Hidalgo State Autonomous University of Mexico. OEH acknowledges a TWAS grant (RGA) No. 99-227 RG/CHE/LA. EOS and JACH appreciate the grant from the Ibero-American Cooperation Agency (Spain). EOS acknowledges grant 980090 from CONACYT (Mexico). EOS, OEH and LPM thank the Higher Education Ministry of the Republic of Cuba for the sensor project.

§ CCDC reference numbers 160086 and 160087. See <http://www.rsc.org/suppdata/p2/b1/b102029n> for crystallographic files in .cif or other electronic format.

References

- (a) Y. Umezawa, *Handbook of Ion Selective Electrodes: Selectivity Coefficients*, CRC Press, Boca Raton, Ann Arbor, Boston, 1990;

- (b) J. Janata, *Anal. Chem.*, 1992, **64**, 196R and references cited therein; (c) E. Bakker, P. Bühlmann and E. Pretsch, *Chem. Rev.*, 1997, **97**, 3083 and references cited therein; (d) P. Bühlmann, E. Pretsch and E. Bakker, *Chem. Rev.*, 1998, **98**, 1593 and references cited therein.
- (a) S. Alegret and E. Martínez-Fábregas, *Biosensors*, 1989, **4**, 287; (b) S. Alegret and A. Florido, *Analyst*, 1991, **116**, 473; (c) S. Alegret, J. Alonso, J. Bartoli and E. Martínez-Fabregas, *Analyst*, 1989, **114**, 1443.
- (a) A. Craggs, G. Moody and J. Thomas, *Analyst*, 1970, **95**, 910; (b) A. Machado, *Analyst*, 1994, **119**, 2263.
- S. Sheen and J. Shih, *Analyst*, 1992, **117**, 1691.
- D. M. Rudkevich, W. Verboom and D. N. Reinhoud, *J. Org. Chem.*, 1994, **59**, 3683.
- I. Ibrahim, Y. Cemal and B. Humeira, *Analyst*, 1996, **121**, 1873.
- E. Malinowska, *Analyst*, 1990, **115**, 1085.
- A. Borracino, L. Campanella, M. Sammartino and M. Tomassetti, *Sens. Actuators, B*, 1992, **535**.
- Fluka Catalogue of Ionophores, Fluka Chemie AG, Buchs, Switzerland, 1998.
- (a) U. Oesch and W. Simon, *Anal. Chem.*, 1980, **52**, 602; (b) E. Lindner, K. Toth, E. Pungor, F. Behm, P. Oggenfuss, D. H. Welti, D. Ammann, W. E. Morf, E. Pretsch and W. Simon, *Anal. Chem.*, 1984, **56**, 1127; (c) M. Lerchi, E. Bakker, B. Rusteholz and W. Simon, *Anal. Chem.*, 1992, **64**, 1534.
- (a) K. P. Xiao, P. Bühlmann, S. Nishizawa, S. Amemiya and Y. Umezawa, *Anal. Chem.*, 1997, **69**, 1038; (b) S. Nishizawa, P. Bühlmann, K. P. Xiao and Y. Umezawa, *Anal. Chim. Acta*, 1998, **358**, 35; (c) S. Amemiya, P. Bühlmann, Y. Umezawa, R. C. Jagessar and D. H. Burns, *Anal. Chem.*, 1999, **71**, 1049.
- (a) L. Beyer, E. Hoyer, H. Hennig and R. Kirmse, *J. Prakt. Chem.*, 1975, **317**, 829; (b) O. Seidelmann, L. Beyer, G. Zdobovinsky, R. Kirmse, F. Dietze and R. Richter, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1996, **622**, 692.
- K. R. Koch, C. Sacht, T. Grimmbacher and S. Bourne, *S. Afr. J. Chem.*, 1995, **48** (1/2), 71.
- (a) L. Pérez, Y. Martínez, O. Arias, O. Fonseca, E. Otazo, O. Estévez, Y. Fajardo, J. Alonso and J. Casabó, *Afinidad*, 1998, **LV**, No. 474, 130; (b) O. Fonseca, J. Alonso-Chamorro, E. Otazo and L. Pérez-Marín, presentation at IBERSENSOR 98, La Habana, 1998.
- L. Pérez-Marín, G. Macedo-Miranda, P. Avila-Pérez, E. Otazo-Sánchez, H. Carrasco-Ábrego, H. López-Valdivia, J. Alonso-Chamorro and O. Estévez-Hernández, *Afinidad*, 1999, **LVI**, No. 483, 295.
- L. Pérez-Marín, G. Ortiz-Macedo, P. Ávila-Pérez, E. Otazo-Sánchez, H. López-Valdivia, J. Alonso-Chamorro and O. Estévez-Hernández, *Afinidad*, 1999, **LVI**, No. 484, 397.
- (a) L. Pérez-Marín, O. Gutiérrez-Lozano, P. Ávila-Pérez, E. Otazo-Sánchez, H. López-Valdivia and J. Alonso-Chamorro, *Afinidad*, 2001, in the press; (b) L. Pérez-Marín, E. Otazo-Sánchez, G. Macedo-Miranda, P. Avila-Pérez, J. Alonso-Chamorro and H. López-Valdivia, *Analyst*, 2000, **125**, 1787; (c) L. Pérez-Marín, H. López-Valdivia, P. Ávila-Pérez, E. Otazo-Sánchez, G. Macedo-Miranda, O. Gutiérrez-Lozano, J. Alonso-Chamorro, J. De la Torres-Orozco and L. Carapia-Morales, *Analyst*, 2001, **126**, 501.
- (a) I. B. Douglas and F. B. Dains, *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 719; (b) I. G. Gakh and Z. N. Nazarova, *Zh. Obshch. Khim.*, 1960, **30**, 2183; (c) I. G. Gakh and Z. N. Nazarova, *Zh. Obshch. Khim.*, 1962, **32**, 2548; (d) A. Macías, E. Otazo and I. P. Beletskaya, *Zh. Org. Khim.*, 1982, **18**, 681.
- (a) A. Macías, E. Otazo, G. Pita, R. Gra and I. P. Beletskaya, *Zh. Org. Khim.*, 1982, **8**, 905; (b) E. Otazo, R. Gra and A. Macías, *Rev. CENIC, Cienc. Quím.*, 1979, **10**, 321; (c) E. Otazo, R. Gra and A. Macías, *Rev. CENIC, Cienc. Quím.*, 1979, **10**, 331.
- L. Pérez-Marín, M. Castro, E. Otazo-Sánchez and G. A. Cisneros, *Int. J. Quantum Chem.*, 2000, **80**, 609.
- J. A. Asencio, L. Pérez-Marín, E. Otazo-Sánchez, M. Castro, D. Contreras-Pulido and G. A. Cisneros, *Afinidad*, 2000, **LVII**, No. 487, 180.
- (a) Y. Umezawa, K. Umezawa and H. Sato, *Pure Appl. Chem.*, 1995, **67**, 507; (b) R. P. Buck and E. Lindner, *Pure Appl. Chem.*, 1994, **66**, 2547; (c) E. Bakker, *Anal. Chem.*, 1997, **69**, 1061; (d) E. Bakker, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143**; (e) E. Bakker, E. Pretsch and P. Bühlmann, *Anal. Chem.*, 2000, **72**, 1127.
- Bruker Analytical X-ray Systems, Madison, USA. SMART: Bruker Molecular Analysis Research Tool V. 5.057 c, 1997–1998.
- Bruker Analytical X-ray Systems, Madison, USA. SAINT + NT Version 6.01, 1999.
- Bruker Analytical X-ray Systems, Madison, USA. SHELXTL-NT Version 5.10, 1999.
- J. L. F. C. Lima and A. A. S. C. Machado, *Analyst*, 1986, **111**, 799.

The 1-Furoyl-3-ciclohexylthiourea as ionophore Mercury (II) ion-selective electrode. Twice Nernstian Response.

L. Pérez-Marín^{1,2}, O. Gutiérrez-Lózano³, E. Otazo-Sánchez^{4,5}, H. López-Valdivia², P. Avila-Pérez²,
O. Arias⁶ and O. Estevez².

¹ Instituto Tecnológico de Toluca (ITT), Ave. Tecnológico s/n Ex - Rancho La Virgen. Metepec.
C. P. 52140. Edo. Mexico. Mexico.

² Instituto de Materiales y Reactivos (IMRE), Universidad de la Habana CUBA.

³ Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), México.

⁴ Centro de Investigaciones Químicas (CIQ), Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. México.

*El 1-furoil-3-ciclohexiltiourea como electrodo selectivo del ión ionóforo de mercurio (II).
Respuesta Nernstiana doble.*

*La 1-furoil-3-ciclohexiltiourea com a ionòfor d'un electrode selectiu d'ions mercuri (II).
Resposta doble Nernstiana.*

Recibido: 23-X-2001

RESUMEN

Con la 1-Furoil-3-ciclohexiltiourea como portador móvil neutro se desarrolló un electrodo de membrana líquida selectivo a iones mercurio (II). La membrana polimérica (PVC) se deposita goteándola directamente sobre un composite conductor grafito-epoxy. El sensor exhibe una conducta doble Nernstiana respondiendo a dos pH: La pendiente a pH = 7 de 59.15 ± 1.38 mV por década y la pendiente a pH = 4 de 29.66 mV por década. El electrodo tiene un tiempo de vida mínimo de 10 semanas con un tiempo de respuesta de 27 segundos. El ESI muestra una buena selectividad para mercurio (II). Los coeficientes de Selectividad Kpot se determinaron por cuatro métodos, siendo el ion Ag⁺ la única interferencia detectada.

Palabras Clave: Electrodo Selectivo de Iones. Electrodo selectivo a Mercurio. 1-Furoil-3-Ciclohexiltiourea.

SUMMARY

With 1-Furoyl-3-Ciclohexylthiourea as neutral mobile carrier, a selective liquid membrane electrode to mercury (II) was developed. The PVC membrane was deposited dropwise directly into a composite graphite- epoxy support. The sensor exhibits a Twice Nernstian response for both pH: The experimental slope at pH = 7.0 was 59.15 ± 1.38 mV per decade and the experimental slope at pH = 4 was 29.66 mV per decade. The ISE minimum lifetime is 10 weeks, with a response time of 27 s. The ISE showed a good selectivity for mercury. The selectivity coefficients Kpot were obtained by four method. Only one interference for Ag⁺ was found.

Key Words: Ion-Selective electrode (ISE). Mercury Selective Electrode. 1-Furoyl-3-Ciclohexylthiourea as ionophore.

RESUM

Es desenvolupa un electrode de membrana líquida selectiu a ions mercuri (II) emprant 1-furoil-3-ciclohexiltiourea com a portador mòbil neutre. La membrana polimèrica (PVC) es diposita gotejant-la directament sobre un composite conductor grafit-epoxi. El sensor exhibeix una conducta doble Nernstiana, responenent a dos pH: El pendent a pH = 7 és de 59.15 ± 1.38 mV per dècada i el pendent a pH = 4 és de 29.66 mV per dècada. L'electrode té un temps de vida mínim de 10 setmanes, amb un temps de resposta de 27 segons. L'ESI mostra una bona selectivitat vers el mercuri (II). Els coeficients de selectivitat Kpot es determinaren per quatre mètodes, essent l'ió Ag⁺ l'única interferència detectada.

Mots Clau: Electrode selectiu d'ions. Electrode selectiu de mercuri. 1-Furoil-3-ciclohexiltiourea.

INTRODUCTION

During the last few years, because of growing environmental problems, heavy metal ions detection at low range of concentration is increasing due to its interest and importance in environmental control.

Recently, attention has been paid to the ionophore ligands as sensing materials for neutral carrier type ion-selective electrodes (ISE). Heavy metals are within the wide range

* Corresponding Author:

Elena Otazo-Sánchez.

Leonel Pérez-Marín.

Instituto Tecnológico de Toluca (ITT).

Ave. Tecnológico s/n Ex - Rancho La Virgen.

Metepec C. P. 52140. Edo. Mexico. Mexico.

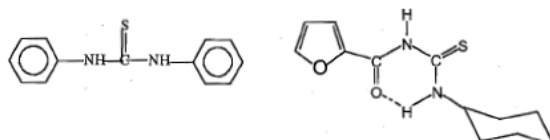


Figure 1. a) 1-3 Diphenylthiourea, b) 1-Furoyl-3-cyclohexylthiourea.

of chemical species that can be analyzed with these ionophore ligands. Liquid-membrane ISE's are one of the most important groups of chemical sensors. Neutral carriers are very used as ionophore sensors, but up to day only few neutral carriers were presented for Hg electrodes²⁰. The key feature of the sensitive sensor membrane is the incorporated carrier, which is a sensitive and selective compound that recognizes the target ion giving an adequate electrochemical response. In the past, various research groups have synthesized a large variety of neutral selective carriers for cations, but only recently, thiourea derivatives have been successfully reported as possible ionophores for heavy metals ion selective electrodes²¹⁻²⁶. Thiourea derivatives are stable compound easy and inexpensive to synthesize because of that, our research group studied them, in ion selective electrodes as ionophores. Quantum studies about thiourea derivatives²⁷ have showed that changes in the substituents produce differences in the selectivity response of the constructed sensors. Such selectivity is desired in several chemical processes. Our group has been studying different thiourea derivatives as different heavy metals sensors. In the present work we are reporting the potentiometric response properties of solvent polymeric membrane electrodes, based on a new substitute thiourea synthesized as previously reported⁸ that has a good selectivity for [Hg(OH)]⁺ cation at neutral pH^{8,9}. In the present work, we report the 1-Furoyl-3-Cyclohexylthiourea as ionophore of mercury ion and compared it with the similar ISE for mercury ion, which used as ionophore the 1-3 Diphenylthiourea²⁸. The figure 1 shows it two molecules.

EXPERIMENTAL

Chemicals

Analytical grade reagents were used in all cases, 1-furoyl-3-cyclohexylthiourea was synthesized and characterizes in our laboratory⁸. Tris (2-ethylhexyl) phosphate (TEHP), bis(2-ethylhexyl) sebacate (bEHS), 3-nitro-1,2-xylene (NOX) purchased from Aldrich; dioctyl phthalate (DOP), dibutyl phthalate (DBP) and o-nitrophenyl octyl ether (ONPOE) purchased from Merck were tested as plasticizer. Poly (vinyl chloride) (PVC) (high molecular weight) and tetrahydrofuran (THF) purchased from Aldrich Chemical Company Inc. (Milwaukee, WI, USA) were used for membrane preparation. For the transducer, graphite (1-2 µm) purchased from Aldrich, Analite M4 and Iardener (HR) HY5162 from Ciba-Geigy (Basel, Switzerland) were used. The salts NH₄(NO₃), KNO₃, Ca(NO₃)₂, Mn(NO₃)₂, Co(NO₃)₂ and Cu(NO₃)₂ were purchased from Aldrich; Cd(NO₃)₂ · 4H₂O, Hg(NO₃)₂, Mg(NO₃)₂ and Ag(NO₃)₂ were purchased from Merck; Pb(NO₃)₂, Zn(NO₃)₂ and Sr(NO₃)₂ were purchased from Ciba-Geigy. Pure water of 0.1 µS cm⁻¹ of conductivity was used for all aqueous electrolyte solutions.

Equipment

The EMF measurements were performed with a Cole Parmer 2002 digital potentiometer (Vernon Hills, IL, USA), with ± 0.1 mV of sensitivity. Measurements were done using a magnetic stirrer Sybron Thermoline (DUBQUE, Iowa, USA), model SP-A1025B. An Orion (Cambridge, MA, USA), model 90-00-01 double-junction Ag/AgCl reference electrode was used.

Electrode preparation and potentiometric measurements

The ion-selective electrodes were constructed as typical all-solid-state PVC matrix membrane previously described^{29,30}. The conductive polymer composite (graphite-loaded epoxy resin) used as internal contact and transducer was prepared as described elsewhere³¹.

Studies to optimize the membrane formulations for an adequate selectivity and the influence of the plasticizer on potentiometric responses were performed. Solvent polymeric membranes were prepared using different % wt composition of the ionophore, plasticizer and PVC. The components were dissolved in THF using 0.05 mL of THF mg of PVC. After a good homogenization, the membrane was dropped on the solid conductive support by successive applications and dried at room temperature for 24 hours. Finally, before to calibrated, all the electrode membranes were conditioned for 24 hours by soaking them in a 10⁻³ mol dm⁻³ primary ion solution. In the Bakker method we did not use primary ion for conditioning the electrode membrane. To determine the electrode response characteristics, the addition method^{32,33} was used as standard techniques of evaluation. The solution was stirred in order to guarantee the equilibrium. Aliquots (5, 10, 25 or 50 µl) of the primary ion solution were added to 25 ml of water. Steady state potential changes EMF were plotted vs. the logarithm of the activity of [Hg(OH)]⁺ cation present in the solution. Values were recorded in an open cell at room temperature (20 ± 1.5 °C) when stable readings were obtained after each addition. The electrodes were washed prior to use and ion activities were calculated according to the Debye Hückel procedure³⁴. Nernstian slope was determined by linear regression. Nernstian minimum linear response limit and lower detection limit were determined graphically.

The response time was calculated taking into account the criteria of 95% of the measurements for the lowest range of concentration³⁵⁻³⁷.

Potentiometric selectivity coefficients were determined by different methods: the Fixed Interference Method (FIM), the Separate Solution Method (SSM) and the Matched Potential Method (MPM) established by the IUPAC^{38,39} and by the Unbiased Method^{40,41}. Metal nitrate solutions were used in all cases.

The pH influence was also studied in the range of pH = 2 to pH = 10. Furthermore reproducibility and lifetime of sensors were studied.

RESULTS AND DISCUSSION

The study performed to select the plasticizer reveals that the best was TEHP. We have taken into account that ionophores for solvent polymeric membrane ion-selective electrodes must be well soluble in the membrane matrix and have a sufficient lipophilicity to prevent leaching from the membrane into the sample solution¹⁰. The membrane electrodes containing 5%wt ionophore, 60%wt plasticizer and 35%wt PVC showed the best response characteristics. ISEs based on this thiourea derivative as ionophore have showed an interesting selectivity for mercury ion. Results are shown in Fig. 2 and Table I. A typical calibration curve obtained at pH = 7 is shown in Figure 2. Linear response has been obtained over three decades of mercury activity. The range was from $7.21 \cdot 10^{-6}$ to $6.07 \cdot 10^{-4}$ M. The mean value of the sensibility (Nernstian slope) of the electrode for this pH value was 59.15 ± 1.38 mV per decade. This slope is corresponding to an monovalent cation like $[\text{HgOH}]^+$. This result is similar to that obtained for us in another study made with thiourea derivatives¹¹.

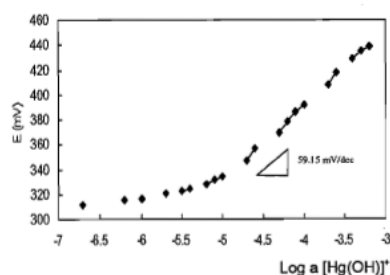


Figure 2. Potentiometric response to $[\text{HgOH}]^+$ at pH = 7.

TABLE I
Characteristics of the ISE based on 1-furoyl-3-ciclohexylthiourea as ionophore at pH = 7

Slope (mV/dec)	Linear range (M)	Lower detection limit (M)	Nernstian inferior limit (M)	Response time (s)	Lifetime (weeks)
59.15 ± 1.38	$7.21 \cdot 10^{-6}$ to $6.07 \cdot 10^{-4}$	$4.85 \cdot 10^{-6}$	$7.21 \cdot 10^{-6}$	27	10

The potentiometric selectivity coefficients (K_{ij}^{pot}) for different interfering ions determined by the four methods previously cited are showed in Table II. In general, these results are similar, but the Unbiased Method reveals the best values of these coefficients. The results showed a good selectivity for mercury of the sensors constructed using 1-furoyl-3-ciclohexylthiourea as ionophore.

It is necessary to take into account that an ion is not interferent when the K_{ij}^{pot} is $\leq 10^{-3}$, this criteria is in general accepted. In the case of the FIM and UM methods (table II) only Ag^+ is an interference. The coincidence between the FIM fixed methods and the unbiased Bakker's method UM, is good enough to accept this selectivity.

In all K potential selectivity methods, the Ag^+ is an interferent ion. The SSM and MPM methods show other interferences, however, the best experimental results are obtained by the FIM and UM methods.

The pH studies showed that the response is affected by the pH variation. At neutral pH the response characteristic has a typical slope for monovalent cations. Meanwhile, for pH = 4 the response characteristic has a typical slope for a divalent cation. Figure 3 shows the calibration curves obtained at different pH values. These results are well explained in another paper¹² with 1-3 Diphenylthiourea as ionophore. The same study was made with 1-furoyl-3-ciclohexylthiourea and we obtained better results.

Life time studies performed have permitted to know that no significant deterioration of the detection limit and the response slope were observed during 10 weeks. Figure 4 shows the recorded slope values in the time. The response time of the ISE was 27 s.

TABLE II
Selectivity potentiometric coefficients (K_{ij}^{pot}) for possible interfering ion, measured at pH = 7 by the different methods

Ion	FIM	SSM	MPM	UM
Mn^{2+}	$1.26 \text{ E-}03$	$9.89 \text{ E-}03$	$2.79 \text{ E-}04$	$7.95 \text{ E-}05$
Sr^{2+}	$4.74 \text{ E-}04$	$1.10 \text{ E-}02$	$8.35 \text{ E-}03$	$1.86 \text{ E-}05$
NH_4^+	$3.18 \text{ E-}03$	$7.71 \text{ E-}03$	$9.29 \text{ E-}05$	$7.32 \text{ E-}03$
Ca^{2+}	$4.45 \text{ E-}04$	$9.56 \text{ E-}03$	$2.14 \text{ E-}03$	$1.38 \text{ E-}05$
Co^{2+}	$8.91 \text{ E-}04$	$1.03 \text{ E-}02$	$1.78 \text{ E-}02$	$1.25 \text{ E-}05$
Cu^{2+}	$5.92 \text{ E-}04$	$1.09 \text{ E-}02$	$7.94 \text{ E-}03$	$3.19 \text{ E-}05$
Pb^{2+}	$1.38 \text{ E-}03$	$1.69 \text{ E-}02$	$8.16 \text{ E-}03$	$1.21 \text{ E-}04$
Ag^+	$3.20 \text{ E-}02$	$3.67 \text{ E-}02$	$3.86 \text{ E-}02$	$3.95 \text{ E-}02$
Zn^{2+}	$3.54 \text{ E-}03$	$1.00 \text{ E-}02$	$1.33 \text{ E-}03$	$1.64 \text{ E-}05$
Cd^{2+}	$3.56 \text{ E-}04$	$1.12 \text{ E-}02$	$1.26 \text{ E-}02$	$1.78 \text{ E-}05$
Mg^{2+}	$4.94 \text{ E-}04$	$1.05 \text{ E-}02$	$2.02 \text{ E-}03$	$4.31 \text{ E-}05$

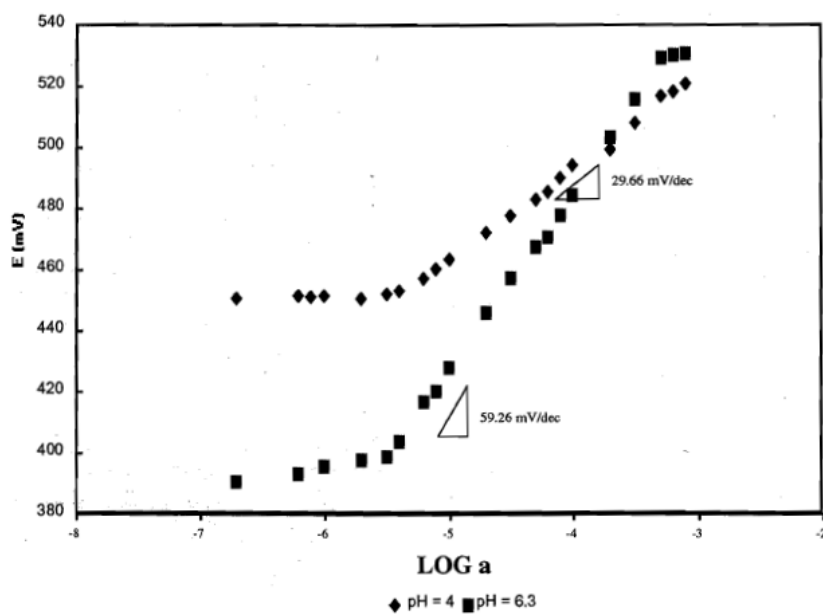


Figure 3. Potentiometric response of ISE based on 1-furoyl-3-ciclohexylthiourea as ionophore at two pH values.

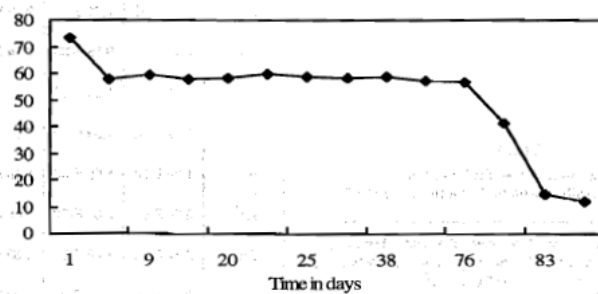


Figure 4. Values of slope (S) versus time in days for the ISE based on 1-furoyl-3-ciclohexylthiourea as ionophore. [S units mV/decade].

Comparison between the 1-furoyl-3-ciclohexylthiourea and 1-3 diphenylthiourea as mercury ionophore

Calibration Parameter	1-furoyl-3-ciclohexylthiourea as mercury ionophore	1-3 diphenylthiourea as mercury ionophore ^a
Slope (S) mV per decade (pH) 7	59.15	58.6
Slope (S) mV per decade (pH) 4	29.66	30.8
Range of concentration response at pH 7	7.21×10^{-6} to 6.01×10^{-4} M	6.0×10^{-6} to 5.0×10^{-4} M
Lower detection limit	4.85×10^{-7} M	2.0×10^{-7} M
Response time (S)	27	20
Life time (weeks)	10	6

The more significant difference is in the lifetime. It is possible to use the 1-furoyl-3-ciclohexylthiourea ISE near double time, and it is a important economic factor. The selectivity and other parameters are very similar, except the lower detection limit which is a little better for the 1-3 diphenylthiourea as ionophore.

CONCLUSIONS

These studies on ISE based on 1-furoyl-3-ciclohexylthiourea as a new synthetic ionophore for mercury showed the reliability of the sensor with a linearity range of response of 7.21×10^{-6} to 6.07×10^{-4} M of mercury. The sensibility of 59.15 mV/decades at neutral pH corresponds to the detection of a mono-charged complex ion HgOH^+ . The ISE can be used by at least 10 weeks with a response time of 27 s. Good selectivity for many cation except Ag^+ . Only the Ag^+ is important interferent ion for the four methods, for the FIM K^{int} is 3.2×10^{-3} , and for the UM K^{int} is 3.95×10^{-4} . The SSM and MPM methods show others interferences, however, the best experimental results are obtained by the FIM and UM methods.

Slope of 29.66 mV/decade were obtained for pH = 4 value corresponding to the detection of Hg^{2+} . The lifetime is better than the ISE with 1-3 diphenylthiourea as ionophore.

ACKNOWLEDGMENT

The authors wish to express their thanks for financial help provided by the Instituto Nacional de Investigaciones

Nucleares de Mexico under the Project EA-118, to the Havana University under the grant ALMA MATER 20-99 and the Cuban Higher Education Ministry under the Project for Heavy Metal Sensor. L. P.-M. and E. O. S. although deeply appreciate the grant provided by CONACYT, Mexico with the Project 32718-E.

BIBLIOGRAPHY

- ⁽¹⁾ P. Bühlmann, E. Pretsch and E. Bakker: *Chem. Rev.* 1998, 98, 1593.
- ⁽²⁾ L. Pérez, Y. Martínez, O. Arias, O. Fonseca, E. Otazo, O. Estevez, Y. Fajardo, J. Alonso, J. Casabo: *Afinidad LV*, 474 (1998) 130.
- ⁽³⁾ Pérez-Marín L., Macedo-Miranda G., Ávila-Pérez P., Otazo-Sánchez E., Carrasco-Abrego H., López-Valdivia H., Alonso-Chamarro J. and Estévez-Hernández O.: *Afinidad*, 1999, LVI, 483, 295.
- ⁽⁴⁾ Pérez-Marín L., Ortiz-Macedo G., Ávila-Pérez P., Otazo-Sánchez E., López-Valdivia H., Alonso-Chamarro J. and Estévez-Hernández O.: *Afinidad*, 1999, LVI, 484, 397.
- ⁽⁵⁾ L. Pérez-Marín, E. Otazo-Sánchez, G. Macedo-Miranda, P. Ávila-Pérez, J. Alonso-Chamarro and H. López-Valdivia: *Analyst*, 2000, 125, 10, 1787.
- ⁽⁶⁾ L. Pérez-Marín, E. H. López-Valdivia, P. Ávila-Pérez, Otazo-Sánchez, G. Macedo-Miranda, J. Alonso-Chamarro and L. Carapia-Morales: *Analyst*, 2001, 126, 10, 501-505.
- ⁽⁷⁾ L. Pérez-Marín, M. Castro, E. Otazo-Sánchez and G. A. Cisneros: *International Journal of Quantum Chemistry*, 2000, 80, 609.
- ⁽⁸⁾ Otazo-Sánchez E., Pérez-Marín L., Estévez-Hernández O., Rojas-Lima S., Alonso-Chamarro J.: *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 2001, 2211-2218.
- ⁽⁹⁾ J. L. F. C. Lima and A. A. S. C. Machado: *Analyst*. 1986, 111, 151.
- ⁽¹⁰⁾ W. Kim, S. Chung, S. B. Park, S. C. Lee, C. Kim and D. Sung: *Anal. Chem.* 1997, 69, 95.
- ⁽¹¹⁾ S. A. Kamata, Y. Bhale and A. Fukunaya, Murata: *Anal. Chem.* 1988, 60, 2464.
- ⁽¹²⁾ U.S.A. United State Pharmacopeia. 23 rd Revision, US Pharmacopeial Convention, Rockville, MD, 1995.
- ⁽¹³⁾ IUPAC. Analytical Chemistry Division, Commission on Analytical Nomenclature. *Pure. Appl. Chem.* 1976, 48, 168.
- ⁽¹⁴⁾ S. A. Kamata, Y. Bhale and A. Fukunaya, Murata: *Anal. Chem.* 1988, 60, 2464.
- ⁽¹⁵⁾ Pungor E.; Umezawa Y.: *Anal. Chem.* 1983, 55, 1432.
- ⁽¹⁶⁾ Shatky, A.: *Anal. Chem.* 1976, 48, 1039.
- ⁽¹⁷⁾ Lidner E.; Toth K.; Pungor E.: *Anal. Chem.* 1976, 48, 1071.
- ⁽¹⁸⁾ Umezawa, Y.; Umezawa, K.; Sato, H.: *Pure & Appl. Chem.*, 1995, 67, 507.
- ⁽¹⁹⁾ Buck, R. P.; Lindner, E.: *Pure & Appl. Chem.*, 1994, 66, 2536.
- ⁽²⁰⁾ E. Bakker: *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 143, 4, 83.
- ⁽²¹⁾ Bakker E.: *Anal. Chem.*, 1997, 69, 1061.
- ⁽²²⁾ Piñeiros M. A.; Shaff J. E.; Kochian L. V.; Bakker E.: *Electroanalysis*, 1998, 10, 937.
- ⁽²³⁾ E. Bakker: *Anal. Chem.* 2000, 72, 6, 1127.
- ⁽²⁴⁾ U. Oesch, W. Simon: *Anal. Chem.* 1980, 52, 692.

Electrodo de membrana líquida sensible a iones cadmio (II), usando como ionóforo la 1-Furoil-3-bencil-3-feniltiourea

Pérez-Marín, L.^{***}, Ortiz-Macedo, G.^{*}, Ávila-Pérez, P.^{*}, Otazo-Sánchez, E.^{**},
López-Valdivia, H.^{*}, Alonso-Chamarro, Julián^{*}, Estévez-Hernández, O.^{**}

^{*}ININ (Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares de México).

^{**}IMRE (Instituto de Materiales y Reactivos, Universidad de La Habana, Cuba).

^{***}Grupo de Sensores y Biosensores, Universidad Autónoma de Barcelona.

Liquid membrane electrode sensitive to cadmium (II) ions, using 1-Furoyl-3-Bencil-3-Phenylthiourea as ionophore.

Electrode de membrana líquida sensible a ions cadmi (II) emprant com a ionofor la 1-Furoil-3-bencil-3-feniltiourea.

Recibido: 18-VI-1999

RESUMEN

La 1-furoil-3-bencil-3-feniltiourea ha sido depositada sobre una resina epoxy conductora y empleada como portador neutro para la detección de iones cadmio (II), al ser inmovilizada en una membrana polimérica (PVC), a fin de construir un electrodo sensible a este ión.

El sensor exhibe una pendiente Nernstiana de 29,28 mV/dec y un intervalo de respuesta lineal entre 1×10^{-4} – $8,89 \times 10^{-3}$ M. El tiempo de respuesta del electrodo es menor de 25 s y su tiempo de vida es superior a seis semanas. Se describen además los coeficientes de selectividad de diferentes iones metálicos y la influencia del pH en la respuesta del electrodo.

Palabras Claves: Electrodo Selectivo de Iones (ESI) soporte conductor sólido. Electrodo Selectivo de cadmio. 1-furoil-3-bencil-3-feniltiourea como ionóforo.

SUMMARY

1-furoyl-3-bencil-3-phenylthiourea has been deposited on a resin epoxy conducting and employed as neutral bearer for the ion detection of cadmium, to be immobilized in a membrane polymeric (PVC), in order to build a responsive electrode to this ion.

The sensor exhibits a slope Nernstian of 29.28 mV/dec and a linear response interval between 1×10^{-4} – 8.89×10^{-3} M. The response time of the electrode is 25 s and it has been able to be used without changes in their properties by a six-week period approximately. The selectivity coefficients for different metallic ions and the influence of the pH in the response of the electrode are also reported.

Key Words: Ion Selective Electrode (ISE) with solid inner contact; Cadmium Selective Electrode; 1-furoyl-3-bencil-3-phenylthiourea as ionophore.

RESUM

Per a la construcció d'un electrode sensible als ions cadmi (II) s'ha dipositat la 1-Furoil-3-bencil-3-feniltiourea sobre una resina epoxi conductora, emprada com a portador neutre per a la detecció d'ions cadmi (II) a l'immobilitzar-la mitjançant una membrana polimèrica de CPV. El sensor presenta un pendent de Nernst de 29,28 mV/dec i un interval de resposta lineal de 1×10^{-4} – $8,89 \times 10^{-3}$ M. El temps de resposta de l'electode és inferior a 25 s i el temps de vida superior a les sis setmanes. Descripció dels coeficients de selectivitat per a diferents ions metàl·lics i la influència del pH en la resposta de l'electrode.

Mots clau: Electrode selectiu d'ions (ESI). Suport conductor sòlid. Electrode selectiu de cadmi. 1-Furoil-3-bencil-3-feniltiourea com a ionofor.

I. INTRODUCCION

Se ha descrito en la bibliografía un electrodo de un derivado de la tiourea, la 1-furoil-3-bencil-3-feniltiourea sensible a Pb^{2+} ^[1]. Muchos compuestos orgánicos e inorgánicos, han sido empleados como elementos de reconocimiento molecular en electrodos selectivos de iones (ESI). En aquellos basados en membranas de matriz polimérica^[2], los ionóforos portadores neutros han adquirido una gran importancia^[3-6].

En este trabajo se ha empleado la 1-furoil-3-bencil-3-feniltiourea como ligando para la detección de Cd^{2+} .

Si la comparamos con la 1-furoil-3-feniltiourea, la cual ya ha sido reportada como sensor de Pb^{2+} ^[1], se observan claramente las diferencias estructurales que deben conducir a diferente reactividad, lo cual se comprobó experimentalmente.

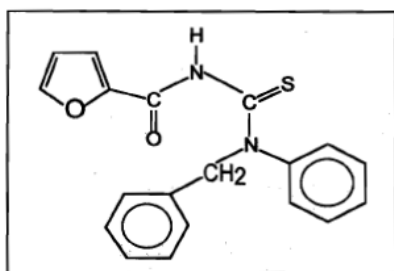


Figura 1. Estructura de la 1-furoil-3-benzil-3-phenylthiourea.

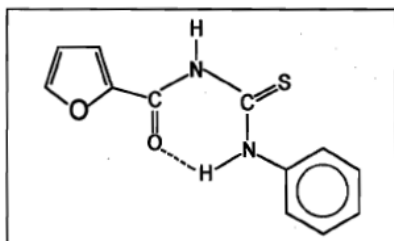


Figura 2. Estructura de la 1-furoil-3-phenylthiourea.

II. PARTE EXPERIMENTAL

Los reactivos empleados fueron de grado analítico (marca Aldrich) y las disoluciones de trabajo fueron preparadas con agua bidestilada y de acuerdo a lo establecido en la USP (Farmacopea de los Estados Unidos)⁽¹⁰⁾. Se usó una balanza analítica marca Sartorius, con sensibilidad de 0.1 mg y un agitador magnético marca Sybron Thermoline. El

material de vidrio se lavó y posteriormente se mantuvo inmerso en solución acuosa de HNO₃ al 10% por 24 horas, se enjuagó tres veces con agua destilada y se secó en una estufa.

La 1-furoil-3-benzil-3-phenylthiourea fue sintetizada en el IMRE de la Universidad de la Habana. La solubilidad del ionóforo fue ensayada en diferentes disolventes mostrando mejor solubilidad en tris (2-etilhexil) fosfato y en bis (2-etilhexil) sebacato.

Las lecturas de potencial se realizaron con un potenciómetro digital marca Cole Parmer. La temperatura de trabajo fue de 20 ± 4°C. Las determinaciones se hicieron en una celda abierta a la atmósfera bajo agitación constante. La composición final de la membrana se fijó en: 5% de ionóforo, 34% de PVC y 61% de mediador⁽⁹⁾. El cocktail sensor obtenido por disolución de los diferentes componentes en tetrahidrofurano (THF), se deposita gota a gota sobre el soporte conductor sólido. Este está constituido por un composite grafito-epoxy, obtenido mediante la mezcla de Araldit M (0.15 g) y Endurecedor HR (0.06 g) suministrados por Ciba-Geigy y grafito en polvo Merck (0.26 g). Posteriormente se deja secar durante 48 horas dentro de una campana de extracción, con el objetivo de garantizar la evaporación total del disolvente y la formación de la membrana. Una vez seca, se acondiciona en una disolución 10⁻² mol/L de Cd(NO₃)₂ por espacio de 48 horas.

Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de Ag/AgCl de doble unión líquida (Orion 90-02-00). En la figura 3 se muestra el esquema de los electrodos producidos en nuestro laboratorio que son idénticos a los descritos en la literatura.

La evaluación de los electrodos se realizó mediante calibraciones efectuadas por el método de adiciones conocidas⁽¹¹⁻¹⁶⁾.

Metodología de Cálculo:

Para el cálculo de la actividad *a* en la gráfica E(mV) vs log *a* se aplica la ecuación de Debye-Hückel:

$$-\log \gamma = \frac{0.51Z^2\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$$

Calculando el coeficiente de actividad γ del ion en estudio en función de la carga del ion *Z* y la fuerza iónica de la solución *I*. La fuerza iónica *I* se calcula con la expresión $I = \frac{1}{2}\sum C_i Z_i^2$ y como $a = \gamma C$, para cada valor de la concentración se calcula *a* y posteriormente su logaritmo. Este cál-

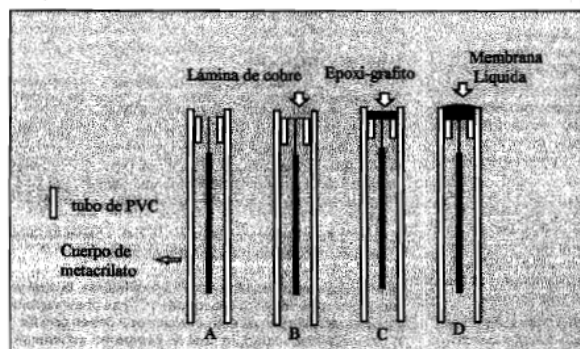


Figura 3. Esquema de los electrodos usados en nuestro trabajo, los cuales coinciden en los de la referencia⁽⁹⁾.

culo es necesario para obtener la gráfica en función del logaritmo de la actividad ya que no se fija la fuerza iónica⁽⁹⁻¹⁰⁾, para cada adición en la calibración de los electrodos, lo cual responde a un diseño de trabajo establecido por reconocidos laboratorios que trabajan el tema⁽⁹⁻¹⁰⁾. El diseño citado, basado en el método de adiciones conocidas, garantiza que todas las calibraciones se hacen con el mismo procedimiento: se parte de 25 mililitros de agua, utilizando micropipetas se añaden 20 diferentes adiciones de varias disoluciones de concentraciones conocidas. Con los valores de concentración se calculan la fuerza iónica I , el coeficiente de actividad γ , la actividad a y $\log a$. Ver Tabla I.

TABLA I
Valores de $\log a$ para cada una de las concentraciones en cada adición.

Adición No.	Concentración (mol/L)	Log a
1	2.00×10^{-4}	-5.7
2	6.00×10^{-5}	-5.2
3	1.00×10^{-4}	-5.0
4	2.00×10^{-4}	-4.7
5	3.00×10^{-4}	-4.5
6	4.00×10^{-4}	-4.4
7	6.00×10^{-4}	-4.2
8	8.00×10^{-4}	-4.1
9	1.00×10^{-3}	-4.0
10	2.00×10^{-3}	-3.7
11	3.00×10^{-3}	-3.5
12	5.00×10^{-3}	-3.3
13	6.91×10^{-3}	-3.2
14	8.88×10^{-3}	-3.1
15	1.08×10^{-2}	-3.0
16	2.06×10^{-2}	-2.8
17	3.04×10^{-2}	-2.7
18	5.00×10^{-2}	-2.5
19	6.94×10^{-2}	-2.4
20	8.89×10^{-2}	-2.3

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se experimentó la solubilidad en 6 mediadores diferentes, tomando en todos los casos 1 mg del ligando 1-furoil-3-bencil-3-feniltiourea y añadiendo 1 μ l de diferentes mediadores cada vez hasta que se disolviera, siendo tris (2-etilhexil) fosfato el que mejores resultados de solubilidad demostró. Por lo tanto, la membrana fue preparada utilizando el tris (2-etilhexil) fosfato, en donde los resultados obtenidos fueron satisfactorios. Este hecho, unido a los ya existentes en la literatura⁽¹⁰⁾ para los reconocedores derivados de la 1-furoil tiourea indican que el tris (2-etilhexil) fosfato es el que presenta mejores características con los experimentos realizados hasta la fecha.

En la figura 4 se observa un ejemplo de la curva de calibración de Electrodo Selectivo de Iones (ESI), donde el potencial está dado en mV y las condiciones de trabajo fueron: pH = 6.5 y temperatura de 18 °C. Se obtiene una pendiente (S) de la zona Nemstiana de 29.28 mV/dec cuyo valor teórico para un catión divalente es de 29.58 y el coeficiente de correlación de la recta que se traza en la zona Nemstiana es de 0.986.

En la tabla II, se muestran los valores promedio de los parámetros obtenidos a partir de calibraciones repetidas del electrodo selectivo construido y activado con disolución de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$.

DETERMINACION DE IONES INTERFERENTES

El análisis de las interferencias se realizó por el método de las soluciones mezcladas⁽¹¹⁻¹²⁾, manteniendo constante la concentración del interferente en un valor de 10^{-4} mol/L. Los valores de los coeficientes de selectividad (K^{pot}) calculados se muestran en la tabla III.

Para el cálculo se empleó la expresión derivada de la ecuación⁽¹³⁾ de Nicolsky - Eisenman:

$$K^{pot} = a_i / (a_e^{Z_e/Z_i})$$

Siendo a_e , la actividad del ion en estudio; a_i , la actividad del ion interferente; Z_e , la carga del ion en estudio y Z_i , la carga del ion interferente.

Como se observa, el ión plomo (II) tiene una K^{pot} relativamente alta en comparación con los demás iones analizados por lo que causa interferencia en las determinaciones.

INFLUENCIA DEL pH

La influencia del pH fue analizada en un rango de 2.0 - 10.0. En la figura 5 se observa que el potencial permanece prácticamente constante en el intervalo de valores de 4.0 - 10.0. Debido a que teóricamente el hidróxido de Cd^{2+} debe comenzar a precipitar por encima de pH 8, se sugiere que este electrodo sea usado en un rango de pH de 5.0 a 7.8.

TIEMPOS DE RESPUESTA

El método utilizado no suministra información intrínseca de la velocidad de respuesta de la membrana, sino de la velocidad de respuesta del sistema de medida al provocar una variación en la actividad del ion principal. En nuestro caso se provocó una variación en la actividad de ion principal de 10^{-4} a 10^{-2} M.

El criterio seguido para la determinación del tiempo de respuesta consiste en establecer el tiempo necesario para alcanzar el 95 % de la variación total de potencial después

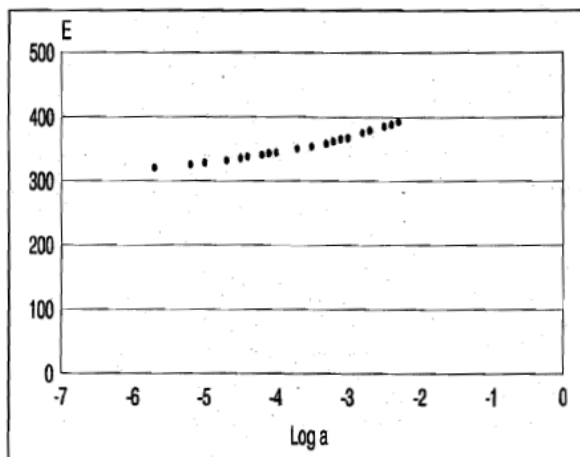


Figura 4. Curva de calibración del ESI para detección del ión cadmio (II).

TABLA II
Características de respuesta del electrodo selectivo de ión Cd²⁺ a diferentes tiempos.

	INICIO	2 SEM.	4 SEM.	6 SEM.
Sensibilidad (S) (mV / dec.)	29.28	29.37	29.06	29.77
LPD	8×10^{-6}	1×10^{-4}	1×10^{-4}	1×10^{-4}
LIRL	1×10^{-4}	2×10^{-4}	2×10^{-4}	2×10^{-4}
T. RESP. (S)	18	20	20	22

Nota: S es la sensibilidad dada por el valor de la pendiente de la recta en la zona Nernstiana, LPD es el Límite Práctico de Detección; LIRL es el Límite Inferior de Respuesta Lineal y T. Resp. es el tiempo de respuesta está dado en segundos. SEM = Semana.

Figura 5. Calibración del ESI a una concentración fija de 0.01 M de nitrato de cadmio(II) a diferente pH, en donde el potencial (E) está dado en mV.

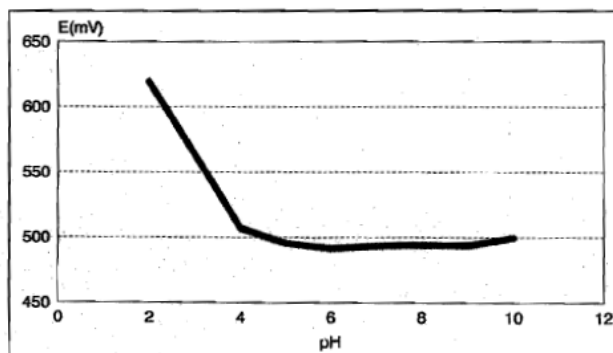


TABLA III
Coeficientes de selectividad (K^{pot}) obtenidos para diferentes cationes interferentes respecto al Cd^{2+}

Ión Interferente	K^{pot}
Pb^{2+}	1.59
Co^{2+}	1.43×10^{-2}
Sr^{2+}	1.07×10^{-2}
Cu^{2+}	1.79×10^{-2}
Ag^+	9.35×10^{-1}

del salto de actividad provocado. El resultado obtenido como promedio de 10 experimentos fue inferior de 25 segundos.

TIEMPO DE VIDA

Se graficó S vs tiempo, observándose que el valor de S se mantiene durante seis semanas y posteriormente comienza a decrecer. Esto implica que el electrodo puede ser utilizado durante seis semanas a partir del momento en que es activado por primera vez.

IV. CONCLUSIONES

La membrana sensora que emplea 1-furoil-3-bencil-3-feniltiourea como ionóforo puede ser usada para determinar del ión Cd^{2+} en un intervalo de concentraciones de 1×10^{-4} – 8.89×10^{-3} M con un tiempo de respuesta inferior

a 25 segundos, en ausencia de iones Pb^{2+} , Co^{2+} , Sr^{2+} , Cu^{2+} y Ag^+ , por lo que no es selectivo, sino sólo sensible a Cd^{2+} . El rango funcional de pH es de 5.0 – 7.8. El electrodo puede ser utilizado por un período de seis semanas.

BIBLIOGRAFÍA

- ⁽¹⁾ Pérez-Marín, L.: *AFINIDAD LV*, 474, Marzo - Abril, 130-132 (1998).
- ⁽²⁾ Pérez-Marín, L.: «First Iberoamerican Congress on Sensors and Biosensors». Ibersensors'98. Havana. Nov. 9-13, (1998).
- ⁽³⁾ Lima, J. and Machado, A.: «Procedure for the construction of solid state PVC membrane electrodes». *Analyst*. Vol III. (1986).
- ⁽⁴⁾ Sheen, S.R.; Shih, J.S.: *Analyst*, 117, 1691 (1992).
- ⁽⁵⁾ Malinowska, E.: *Analyst*, 115, 1085 (1990).
- ⁽⁶⁾ Lindner, E.; Toth, K.; Pungor, E.: *Anal Chem.*, 56, 1127 (1984).
- ⁽⁷⁾ Borracino, A.; Campanella, L.; Sammartino, M. P.; Tomassetti, M.: *Sensor and Actuators B*, 535 - 539 (1992).
- ⁽⁸⁾ Pérez-Marín, L.: «Sensores Químicos y Reconocimiento Molecular». ININ. México (1998).
- ⁽⁹⁾ Bekker, E.; Bühlmann, P.; Pretsch, E.: *Chem Rev.*, 97, 3083 - 3132 (1997).
- ⁽¹⁰⁾ Bühlmann, P.; Pretsch, E.; Bekker, E.: *Chem. Rev.*, 98, 1593 - 1687 (1998).
- ⁽¹¹⁾ United States Pharmacopeia. (1995).
- ⁽¹²⁾ Pérez-Marín, L.; Martínez, Y.; Otazo, E.; Alonso, J.; Casabó, J.; Arias, O.: *II International School of Materials*. Havana. July, 1996.
- ⁽¹³⁾ Bockris, J. O. M.: «Modern Electrochemistry». Mac Donald. London. 1970.
- ⁽¹⁴⁾ Damaskin, B.B.: «Fundamentos de la Electroquímica Teórica». Editorial Mir. Moscú. 1981.
- ⁽¹⁵⁾ Evans, A.: «Potentiometry and Ion Selective Electrodes». John Wiley & Sons. 1991.
- ⁽¹⁶⁾ Compendium of Analytical Nomenclature. Oxford. Pergamon Press. 1978.
- ⁽¹⁷⁾ Recommended methods for reporting Kpot values. *Pure & Appl. Chem.*, 67 (3), 507 - 518 (1995).

Estudio de la 1-furoil-3-(2-hidroxiethyl)tiourea como ionóforo para plomo (II) en electrodos de membrana líquida de portador neutro

Pérez-Marín, L.^{***}, Macedo-Miranda, G.^{*}, Avila-Pérez, P.^{*}, Otazo-Sánchez, E.^{**}, Carrasco-Ábrego, H.^{*}, López-Valdivia, H.^{*}, Alonso-Chamarro, J.[‡], Estévez-Hernández, O.^{**}.

^{*}ININ (Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares de México).

^{**}IMRE (Instituto de Materiales y Reactivos, Universidad de La Habana, Cuba).

[‡]Grupo de Sensores y Biosensores, Universidad Autónoma de Barcelona.

Study of 1-furoil-3-(2-hydroxyethyl)thiourea as ionophore for lead (II) in electrode of liquid membrane of neutral carrier.

Estudi de la 1-furoil-3-(2-hidroxiethyl)tiourea com a ionòfor per a plom (II) en electrodos de membrana líquida de portador neutre.

Recibido: 18-VI-1999

RESUMEN

Con la 1-furoil-3-(2-hidroxiethyl)tiourea como portador móvil neutro se desarrolló un electrodo de membrana líquida selectivo a iones plomo. La membrana polimérica (PVC) se deposita goteándola directamente sobre un composite conductor grafito-epoxy. El sensor exhibe una pendiente nernstiana de 29.17 mV/dec y un rango de respuesta lineal entre 4×10^{-8} – 6.94×10^{-4} M. El tiempo de respuesta del electrodo es de menos de 25 s y su tiempo de vida es superior a un mes. Se describen además los coeficientes de selectividad ante diferentes iones metálicos y la influencia del pH en la respuesta del electrodo.

Palabras Claves: Electrodo Selectivo de Iones (ESI) soporte conductor sólido. Electrodo Selectivo de plomo. 1-furoil-3-(2-hidroxiethyl)tiourea como ionóforo.

SUMMARY

With 1-furoil-3-(2-hydroxyethyl)thiourea as neutral mobile carrier, a selective liquid membrane electrode to lead ions was developed. The PVC polymeric membrane was deposited dropwise directly into a composite graphite-epoxy support. The sensor exhibits a nernstian slope of 29.17 mV/dec and a linear response range between 4×10^{-8} – 6.94×10^{-4} M. Response time of the electrode is lower than 25 s. Lifetime higher than 1 month was achieved. pH influence on electrode response and selectivity coefficients for different metal ions were also reported.

Key Words: Ion Selective Electrode (ISE) with solid inner contact. Lead Selective Electrode. 1-furoil-3-(2-hydroxyethyl) thiourea as ionophore.

RESUM

Desenvolupament d'un electrodo de membrana líquida selectiu per a ions plom, emprant com a portador mòbil

neutre la 1-furoil-3-(2-hidroxiethyl)tiourea. La membrana de polímer (PVC) es diposita per gotelg directe sobre un compost mixte conductor de grafit-epoxi. El sensor presenta una pendent nernstiana de 29,17 mV/dec i un rang de resposta lineal entre $4,10^{-8}$ i $6,9 \cdot 10^{-4}$ M. El temps de resposta de l'electrode és inferior als 25 s i el temps de vida superior a un mes. Descripció dels coeficients de selectivitat enfront diversos ions metàl·lics i la influència del pH sobre la resposta de l'electrode.

Mots clau: Electrodes de membrana líquida. 1-Furoil-3-(2-hidroxiethyl)tiourea. Ionofors. Plom (II). Detecció.

1. INTRODUCCION

Muchos compuestos orgánicos e inorgánicos, han sido empleados como elementos de reconocimiento molecular en electrodos selectivos de iones (ESI). Los ionóforos portadores neutros de familias de compuestos con estructuras muy variadas han adquirido una gran importancia en el desarrollo de sensores basados en membranas de matriz polimérica.^[1-10]

En este trabajo se ha empleado la 1-furoil-3-(2-hidroxiethyl)tiourea (figura 1) como ligando neutro para la determinación de Pb^{2+} .

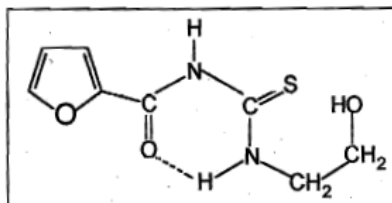


Figura 1. Estructura de la 1-furoil-3-(2-hidroxiethyl)tiourea.

En la bibliografía ya se encuentra descrito un electrodo selectivo a este catión que incorpora, como ionóforos, la 1-furoil-3-feniltiourea (figura 2), un derivado de la tiourea.⁽⁷⁾

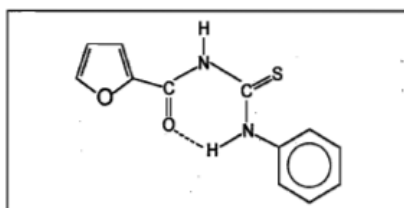


Figura 2. Estructura de la 1-furoil-3-feniltiourea.

Este hecho es especialmente interesante, ya que permitirá comparar las características analíticas de los electrodos obtenidos con estas dos tioureas, y tratar de correlacionarlas con los cambios introducidos en su estructura.

II. PARTE EXPERIMENTAL

Los reactivos empleados fueron de grado analítico marca Aldrich y las disoluciones de trabajo fueron preparadas con agua bidestilada, y de acuerdo a lo establecido en la USP (Farmacopea de los Estados Unidos)⁽⁸⁾. Se usó una balanza analítica marca Sartorius, con sensibilidad de 0.1 mg, un agitador magnético Sybron Thermoline. El material de vidrio se lavó y posteriormente se mantuvo inmerso en solución acuosa de HNO₃ al 10% por 24 horas, se enjuagó tres veces con agua destilada y se secó en una estufa. La 1-furoil-3-(2-hidroxietil)tiourea fue sintetizada en el IMRE de la Universidad de la Habana, Cuba. Las lecturas de potencial se realizaron con un potenciómetro digital marca Cole Parmer. La temperatura de trabajo fue de 20 ± 0.5 °C, al mismo tiempo que se mantuvo una alta humedad relativa. Las determinaciones se hicieron en una celda abierta a la atmósfera bajo agitación constante.

La solubilidad del ionóforo fue ensayada en 6 mediadores diferentes mostrando mejor solubilidad en tris (2-etilhexil) fosfato y en bis (2-etilhexil) sebacato.

La composición final de la membrana se fijó en: 5% de ionóforo, 34% de PVC y 61% de mediador⁽⁹⁾. El cocktail sensor obtenido por disolución de los diferentes componentes en tetrahidrofurano (THF), se deposita gota a gota sobre el soporte conductor sólido. Este está constituido por un composite grafito-epoxy, obtenido mediante la mezcla de Araldit M (0.15 g) y Endurecedor HR (0.06 g) suministrados por Ciba-Geigy y grafito en polvo Merck (0.26 g). Posteriormente se deja secar durante 48 horas con el objetivo de garantizar la evaporación total del disolvente. Una vez seca, la membrana se acondiciona en una solución 10⁻² mol/L de Pb(NO₃)₂ por espacio de 48 horas. La evaluación de los electrodos se realizó mediante calibrados efectuados por el método de adiciones conocidas⁽⁷⁾. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de Ag/AgCl de doble unión líquida (Orión 90-02-00). En la figura 3 se muestra el esquema de los electrodos producidos en nuestro laboratorio que son idénticos a los descritos en la literatura.

Metodología de Cálculo:

Para el cálculo de la actividad *a* en la gráfica E(mV) vs log *a* se aplica la ecuación de Debye-Hückel:

$$-\log \gamma = \frac{0.51Z^2\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

calculando el coeficiente de actividad γ del ion en estudio en función de la carga del ion *Z* y la fuerza iónica de la solución *I*. La fuerza iónica *I* se calcula con la expresión $I = \frac{1}{2}\sum C_i Z_i^2$ y como $a = \gamma C$, para cada valor de la concentración se calcula *a* y posteriormente su logaritmo. Este cálculo es necesario para obtener la gráfica en función del logaritmo de la actividad ya que no se fija la fuerza iónica,⁽¹⁰⁻¹²⁾ para cada adición en la calibración de los electrodos, lo cual responde a un diseño de trabajo establecido por reconocidos laboratorios que trabajan el tema⁽¹³⁾. El diseño citado, basado en el método de adiciones conocidas, garantiza que todas las calibraciones se hacen con el mismo procedimiento: se parte de 25 mililitros de agua, utilizando micropipetas se añaden 20 diferentes adiciones de varias disoluciones de concentraciones conocidas. Con los valores de concentración se calculan la fuerza iónica *I*, el coeficiente de actividad γ , la actividad *a* y log *a*. Ver Tabla I.

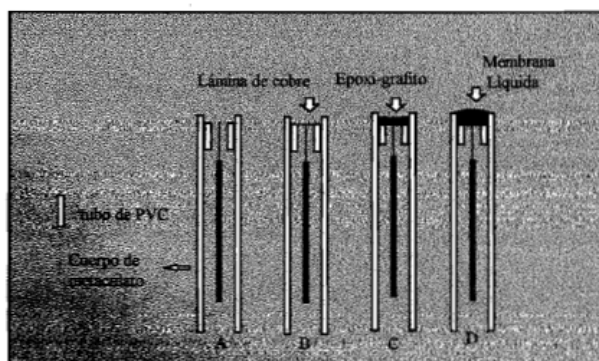


Figura 3. Esquema de los electrodos usados en nuestro trabajo, los cuales coinciden con los de la referencia⁽⁹⁾.

TABLA I
Valores de log a para cada una de las concentraciones en cada adición.

Adición No.	Concentración (mol/L)	Log a
1	2.00×10^{-6}	-5.7
2	6.00×10^{-6}	-5.2
3	1.00×10^{-5}	-5.0
4	2.00×10^{-5}	-4.7
5	3.00×10^{-5}	-4.5
6	4.00×10^{-5}	-4.4
7	6.00×10^{-5}	-4.2
8	8.00×10^{-5}	-4.1
9	1.00×10^{-4}	-4.0
10	2.00×10^{-4}	-3.7
11	3.00×10^{-4}	-3.5
12	5.00×10^{-4}	-3.3
13	6.91×10^{-4}	-3.2
14	8.88×10^{-4}	-3.1
15	1.08×10^{-3}	-3.0
16	2.06×10^{-3}	-2.8
17	3.04×10^{-3}	-2.7
18	5.00×10^{-3}	-2.5
19	6.94×10^{-3}	-2.4
20	8.89×10^{-3}	-2.3

III. RESULTADOS Y DISCUSION

Se realizaron pruebas de solubilidad en diferentes mediadores, dando solubilidades adecuadas solo para dos de ellos, el bis (2-etilhexil) sebacato y el tris (2-etilhexil) fosfato.

Se prepararon dos conjuntos de electrodos con membranas fabricadas variando únicamente el disolvente mediador. La evaluación de dichos electrodos permitió observar la inexistencia de respuesta frente a Pb^{2+} de la membrana preparada con el bis (2-etilhexil) sebacato. La membrana preparada utilizando el tris (2-etilhexil) fosfato suministra, por el contrario resultados satisfactorios. Este hecho, unido a los resultados ya recogidos en la bibliografía¹⁰⁻¹² donde se describe un comportamiento adecuado para derivados de la 1-furoiltiourea cuando se usa como mediador el tris (2-etilhexil) fosfato, nos hace pensar que este disolvente mediador es el que presenta mejores características para esta familia de ligandos.

En la figura 4 se puede observar la curva de calibración típica de uno de los electrodos contruidos.

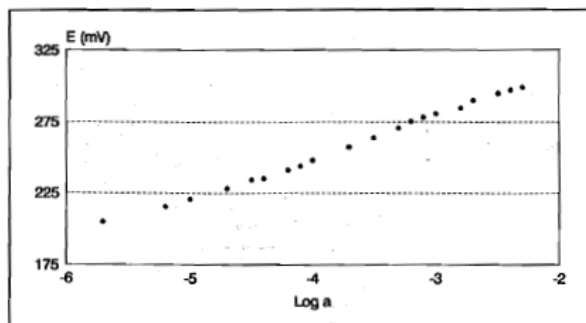


TABLA II
Características de respuesta del electrodo selectivo de ión Pb^{2+} .

S [Sensibilidad (mv/dec)]	29.17
LPD	3×10^{-6}
LIRL	4.0×10^{-6}

En la Tabla II se presentan los valores promedios de diferentes calibraciones de los electrodos selectivos de iones para Pb^{2+} , donde la sensibilidad (S) es la pendiente de la recta en la región nerstiana, LPD Límite Práctico de Detección y el LIRL Límite Inferior de Respuesta Lineal. El análisis de las interferencias se realizó por el método de las soluciones mezcladas¹³, manteniendo constante la concentración del interferente en un valor de 10^{-2} mol/L y variando la concentración de ión Pb^{2+} . Los valores de los coeficientes de selectividad (K^{pot}) calculados se muestran en la siguiente Tabla III.

TABLA III
Valores de K^{pot} obtenidos.

Ion Interferente	K^{pot}	Ion Interferente	K^{pot}
Cd^{2+}	1.79×10^{-2}	Mg^{2+}	1.95×10^{-1}
Co^{2+}	3.58×10^{-2}	Ca^{2+}	8.95×10^{-2}
Sr^{2+}	1.7×10^{-3}	K^{+}	2.16×10^{-3}
Zn^{2+}	7.16×10^{-3}	Na^{+}	1.08×10^{-2}
Cu^{2+}	>1	NH_4^{+}	1.1×10^{-1}
Hg^{2+}	>1	Ag^{+}	>1
Mn^{2+}	>1		

Nota: Se fijó la concentración del ión interferente en 10^{-2} M.

Para el cálculo se empleó la expresión derivada de la ecuación¹⁴ de Nicolsky - Eisenman:

$$K^{pot} = a_i / (a_o)^{Z_i/Z_o}$$

Siendo a_o la actividad del ion en estudio; a_i la actividad del ion interferente; Z_i la carga del ion en estudio y Z_o la carga del ion interferente.

Como se puede observar de las comparaciones de los coeficientes de selectividad expuestas en este trabajo y las descritas en¹¹, el compuesto es más reactivo para cationes blandos que la 1-furoil-3-feniltiourea, lo que provoca que sea menos selectivo que este ionóforo.

INFLUENCIA DEL pH

La influencia del pH fue analizada en un rango de 2.0 - 10.0, para una solución de concentración de 3×10^{-4} M de Pb^{2+} . Se observó que el potencial permanecía constante en el intervalo de valores de 5.4 - 7.9. A valores superiores a pH 8 comienza a precipitar el hidróxido de Pb^{2+} disminuyendo los valores de potencial.

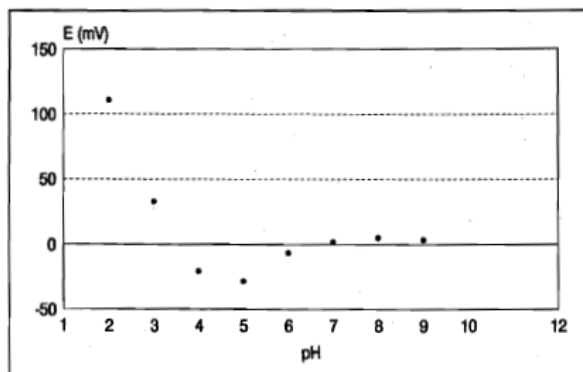


Figura 5. Calibración del ESI a una concentración fija de 3×10^{-4} M de Pb^{2+} a diferentes valores de pH, en donde el potencial (E) está dado en mV.

TIEMPO DE VIDA

Se graficó S contra tiempo, observándose que el valor de S se mantiene durante cinco semanas. Posteriormente comienza a decrecer, lo que implica que el electrodo puede ser usado cinco semanas a partir del momento en que es activado por primera vez.

IV. CONCLUSIONES

La membrana sensora que emplea 1-furoil-3-(2-hidroxi)etiltiourea como ionóforo puede ser usada para determinar el ión Pb^{2+} en un intervalo de concentraciones de 4×10^{-5} - 6.9×10^{-3} M, con una pendiente de 29.17 mV/dec, con un tiempo de respuesta inferior a 25 segundos, con una interferencia notable de iones cadmio (II). Los iones cobre (II), mercurio (II) y plata (I) deben estar ausentes por su elevado coeficiente de interferencia. Este resultado permite concluir que el electrodo tiene una selectividad limitada. El rango funcional de pH es de 5.4 - 7.9, siendo el pH óptimo de trabajo de 5.6. Los tiempos de vida de las diferentes unidades son superiores a un mes.

BIBLIOGRAFÍA

¹¹. Pérez-Marín, L.: *AFINIDAD* LV, 474, Marzo - Abril, 130-132 (1998).

TIEMPOS DE RESPUESTA

El criterio seguido para la determinación del tiempo de respuesta consiste en establecer el tiempo necesario para alcanzarse el 95% de la variación total de potencial después del salto de actividad provocado.

El método utilizado no suministra información intrínseca de la velocidad de respuesta de la membrana, sino de la velocidad de respuesta del sistema de medida al provocar una variación en la actividad del ión principal. En nuestro caso se provocó una variación en la actividad del ión principal de 10^{-5} a 10^{-3} M. El resultado obtenido como promedio de 10 experimentos dio tiempos de respuesta inferiores a 25 segundos.

¹². Pérez-Marín, L.: First Iberoamerican Congress on sensors and biosensors 98. Havana. Nov. 9-13, (1998).

¹³. Alegret, S.; Martínez-Fábregas, E.: *Biosensors*, 4, 287-297 (1989).

¹⁴. Alegret, S.; Florido, A.: *Analyst*, 116, 473-476 (1991).

¹⁵. Lima, J.; Machado, A.: 4 Procedure for the construction of solid state PVC membrane electrodes. *Analyst*. Vol III. (1986).

¹⁶. Sheen, S.R.; Shih, J.S.: *Analyst*, 117, 1691 (1992).

¹⁷. Pérez-Marín, L.; Martínez, Y.; Otazo, E.; Alonso, J.; Casabó, J.; Arias, O.: II International School of Materials. Havana. July, 1996.

¹⁸. Compendium of Analytical Nomenclature. Oxford. Pergamon Press. 1978.

¹⁹. Bekker, E.; Bühlmann, P.; Pretsch, E.: *Chem. Rev.*, 97, 3083-3132 (1997).

²⁰. Bühlmann, P.; Pretsch, E.; Bekker, E.: *Chem. Rev.*, 98, 1593-1687 (1998).

²¹. Boracino, A.; Campanella, L.; Sammartino, M. P.; Tomassetti, M.: *Sensor and Actuators B*, 535-539 (1992).

²². Bockris, J. O. M.: *Modern Electrochemistry*. Mac Donald. London. 1970.

²³. Damaskin, B.B.: «Fundamentos de la Electroquímica Teórica». Editorial Mir. Moscú. 1981.

²⁴. Evans, A.: «Potentiometry and Ion Selective Electrodes». John Wiley & Sons. 1991.

²⁵. United States Pharmacopeia. (1995).

²⁶. Recommended methods for reporting Kpot values. *Pure & Appl. Chem.*, 67(3), 507-518 (1995).

Electrodo selectivo a iones plomo basado en un portador móvil neutro

Leonel Pérez Marín^{*,†}, Yadienka Martínez Rubí^{*}, Olimpia Arias de Fuentes^{*}, Omarilis Fonseca Ortiz^{*}, Elena Otazo Sánchez^{*}, Osvaldo L. Estevez^{*}, Yamila Fajardo^{*}, Julián Alonso Chamorro^{**} y Jaime Casabó^{**}

Lead ion-selective electrode based on a neutral mobile carrier.

Electrode selectiu als ions plom basat en un portador mòbil neutre.

Recibido: 26-XI-1997

RESUMEN

La 1-furoil-3-feniltiurea ha sido empleada como portador neutro para la detección de iones plomo, al ser inmovilizada en una membrana polimérica (PVC) que se deposita directamente sobre un composite grafito-epoxy, a fin de construir un electrodo selectivo a este ion. Este sensor exhibe una pendiente nernstiana de 30 mV/dec y un rango de respuesta lineal entre 10^{-6} – 10^{-2} mol/L. El tiempo de respuesta del electrodo es de 20 seg y ha podido ser utilizado sin presentar cambios en sus propiedades por un período de cinco meses. Se reportan además los coeficientes de selectividad de diferentes iones metálicos y la influencia del pH en la respuesta del electrodo.

Palabras Claves: Electrodo Selectivo de Iones (ESI); Electrodo Selectivo de Plomo II; Electrodo Selectivo "All-Solid-State"; PVC-Membrana electrodo; 1-Furoil-3-Feniltiurea como Ionóforo; Electrodo Selectivo de Epoxy Conductor.

SUMMARY

A new lead electrode has been developed using 1-furoil-3-phenylthiourea as neutral carrier immobilized in a PVC membrane directly cast on conductive composite substrates. The sensor exhibited good properties with a Nernstian slope of 30 mV/decade and linear response in a range of 10^{-6} – 10^{-2} M. The response time was 20 s and the electrodes can be used without change in their properties for 5 months. The influence of pH and the selectivity factors of different cations has been evaluated.

Key words: Ion-Selective electrodes; Lead II Selective electrode; All-Solid-State selective electrode; PVC membrane electrode; 1-Furoil-3-Phenylthiourea as sensor; Conductive-epoxy-base selective electrode.

RESUM

Desenvolupament d'un nou electrode per a plom, emprant 1-furoil-3-feniltiurea com a portador neutre i immobilitzada sobre una membrana de PVC que es diposita directament sobre una matriu grafit-epoxi. Aquest electrode ofereix una bona sensibilitat amb un pendent de Nernst de 30 mV/dec i un rang de resposta lineal de 10^{-6} a 10^{-2} mol/L. El

temps de resposta de l'electrode és de 20 seg i s'ha utilitzat durant cinc mesos sense experimentar canvis. Indicació dels coeficients de selectivitat per a diferents ions metàl·lics i la influència del pH sobre la resposta de l'electrode.

Mots clau: Electrode ion-selectiu (ESI), Electrode selectiu de Plom(II), Electrode selectiu "All-Solid-State", PVC-membrana electrode, 1-Furoil-3-feniltiurea com a ionòfor, Electrode selectiu d'epoxi conductor.

1. INTRODUCCION

Los transductores potenciométricos del tipo "all-solid-state", donde no está presente una solución de referencia interna han probado ser una opción viable para la producción de sensores y biosensores^{1,2}. Estos dispositivos son fáciles de producir y sus propiedades electroquímicas son similares a las de electrodos producidos por métodos clásicos de construcción.

Muchos compuestos orgánicos e inorgánicos, han sido empleados en el reconocimiento molecular en electrodos selectivos de iones (ESI). En aquellos basados en membranas de matriz polimérica, los ionóforos empleados han sido de estructuras y familias de compuestos muy variadas. Varios éteres de corona eléctricamente neutros³ y un gran número de ionóforos acídicos, tales como bis(dioisobutilditiocarbamato)⁴, amidas⁵ y dioxamidas^{6,7} han encontrado gran aplicación en electrodos selectivos a iones plomo. El empleo de tiureas como ionóforos, en el desarrollo de electrodos selectivos de iones, sensibles a Pb^{2+} no ha sido reportado con anterioridad.

En este trabajo se ha empleado la 1-furoil-3-feniltiurea como ligando para el sensado de Pb^{2+} teniendo en cuenta que sus características favorecen la formación de complejos con este ion, al contener en su estructura un átomo de azufre donador, que como es conocido, coordina preferentemente con los metales de transición y los metales pesados.

* Instituto de Materiales y Reactivos, Universidad de La Habana, Cuba.

** Universidad Autónoma de Barcelona, España.

† ININ (Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares de México)

II. PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos y preparación de la membrana

Todos los reactivos empleados fueron de grado analítico y las disoluciones fueron preparadas con agua bidestilada. La 1-furoil-3-feniltiourea fue sintetizada según se reporta en la literatura¹⁰.

Las lecturas de potencial se realizaron con un pH-metro Practronic mV 870 digital. La temperatura de trabajo fue de $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ y las determinaciones se hicieron en una celda abierta a la atmósfera bajo agitación constante.

Los componentes de la membrana, 5% de ionóforo, 34% de PVC y 61% de tris(2-etilhexil)fosfato como mediador¹⁰, se disuelven en 2 ml de tetrahidroturano. La solución sensora se deposita gota a gota directamente sobre el compuesto grafito-epoxy, obtenido mediante la mezcla de Araldit M y Endurecedor HR suministrados por Ciba-Geigy y grafito en polvo Merck, en una relación 1:1,2. Posteriormente se deja secar durante 24 horas, con el objetivo de garantizar la evaporación total del disolvente. Una vez seca, se acondiciona en una solución 10^{-3} mol/L de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ por espacio de 24 horas.

III. RESULTADOS Y DISCUSION

En la Figura 1 se presenta la curva de calibración obtenida para este electrodo en un rango de concentración entre 10^{-5} – 10^{-1} mol/L. Como puede observarse, la respuesta es lineal con la concentración de iones Pb^{2+} , con una pendiente de 30 mV/dec, en el rango de 10^{-5} – 10^{-1} mol/L.

La evaluación de los electrodos se ha efectuado siguiendo la metodología habitual en este tipo de estudios. De esta manera, se han estudiado algunos parámetros de forma continuada para poder determinar la evolución y durabilidad del electrodo. En la siguiente tabla, se muestran los parámetros obtenidos a partir de calibraciones repetidas con $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Parámetros obtenidos para un electrodo, a partir de calibraciones repetidas

	2º mes	3º mes	5º mes
Pendiente (mV/dec)	29.7	30	30.3
LPD ($\times 10^{-4}$ M)	1.2	1.1	1.5
LIRL ($\times 10^{-4}$ M)	3.9	3.7	3.9

LDP (Límite Práctico de Detección);
LIRL (Límite Inferior de Respuesta Lineal).

El análisis de las interferencias se realizó por el método de las soluciones mezcladas¹⁰, manteniendo constante la concentración del interferente en un valor de 10^{-3} mol/L. A continuación se muestran los valores de los coeficientes de selectividad (K^{pot}) calculados.

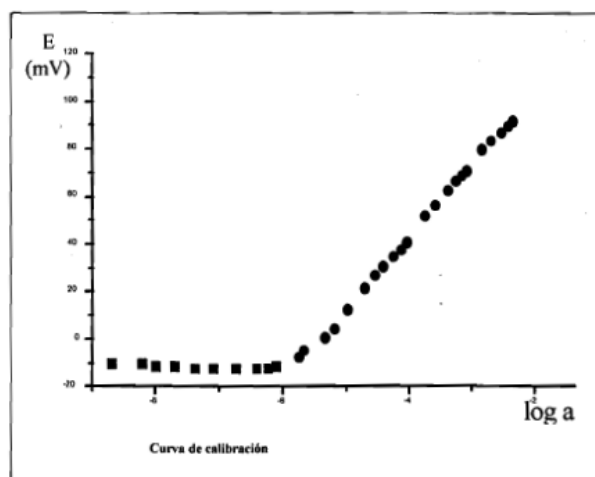


Figura 1

Valores de K^{int} obtenidos

Ion Interferente	K^{int}
Cd^{2+}	$4.9 \cdot 10^{-5}$
Ni^{2+}	$5.8 \cdot 10^{-4}$
Zn^{2+}	$1.7 \cdot 10^{-5}$
Mn^{2+}	$3.4 \cdot 10^{-5}$
K^+ (*)	$9.3 \cdot 10^{-4}$
Na^+ (*)	$2.8 \cdot 10^{-4}$
Hg^{2+}	Debe estar ausente
Ag^+	Debe estar ausente

Para el cálculo se empleó la ecuación:

$$K^{int} = a_i / (a_e)^{z_i/z_e}$$

Donde:

a_e es la actividad del ion en estudio
 a_i es la actividad del ion interferente
 z_e es la carga del ion en estudio
 z_i es la carga del ion interferente

Excepto en (*), donde el cálculo ha sido realizado omitiendo el supraíndice en el denominador, como se reporta por otros autores^(11, 12, 13, 14, 15), teniendo en cuenta que la ecuación de Nikolski no es apropiada cuando se involucran iones de diferente carga⁽¹⁶⁾.

La influencia del pH fue analizada en un rango de 1.5 a 5.3, para una solución de concentración de 10^{-5} mol/L de Pb^{2+} . Se observó que el potencial permanecía constante en un estrecho rango de valores comprendidos entre 3.4 y 4.6. Para valores menores que 3.4 se aprecia un aumento en los valores de potencial, que pudiera estar asociado a la interferencia del ion H^+ . No fue posible el análisis a mayores valores de pH, dado que el plomo precipita, debido a la formación del hidróxido correspondiente al alcalinizar la solución.

IV. CONCLUSIONES

La membrana sensora que emplea 1-furoil-3-feniltiourea como ionóforo puede ser usada para determinar plomo en un rango de concentraciones de 10^{-7} – 10^{-5} mol/L, con un tiempo de respuesta de 20 seg, en ausencia de plata y mercurio. El análisis de interferencias está acorde con lo reportado por otros autores y su rango funcional de pH es de 3.4 – 4.6. El electrodo puede ser utilizado por un período de 5 meses.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Alegret and E. Martínez-Fábregas: *Biosensors*, 4, 287-297 (1989).
- (2) Alegret and A. Florido: *Analyst*, 116, 473-476 (1991).
- (3) Sheen S.R. and Shih, J.S.: *Analyst*, 117, 1691 (1992).
- (4) Kamata, S. and Onoyama, K.: *Anal. Chem.*, 63, 1295 (1991).
- (5) Malinowska, E.: *Analyst*, 115, 1085 (1990).
- (6) Linder, E.; Toth, K. and Pungor, E.: *Anal. Chem.*, 56, 1127 (1984).
- (7) Borracino, A.; Campanella, L.; Sammartino, M.P. and Tomassetti, M.: *Sensors and Actuators B* 535-539 (1992).
- (8) Macias, A.; Otazo, E. y Bieletskaia, I. P.: *Revista de Química Orgánica* (en ruso), Tomo XVIII, 681-686 (1982).
- (9) Pérez, L.; Martínez, Y.; Otazo, E.; Alonso, J.; Casabó, J. and Arias, O.: «II International School of Materials», Havana City, July, 1996.
- (10) «Compendium of Analytical Nomenclature», Oxford, Pergamon Press (1978).
- (11) Craggs, A.; Keil, L.; Moody, G.J. and Thomas, J.D.R.: *Talanta*, 22, 907 (1975).
- (12) Johnson, S.; Moody, G.J. and Thomas, J.D.R.: *Analyst*, 114, 1025 (1989).
- (13) Glazier, S.A. and Arnold, M.A.: *Anal. Chem.*, 63, 754 (1991).
- (14) Moody, G.J. and Thomas, J.D.R.: *Ion-Sel. Electrode Rev.*, 1, 3 (1979).
- (15) Jaber, A.M.Y.; Moody, G.J. and Thomas, J.D.R.: *Analyst*, 113, 1409 (1988).
- (16) Suresh, K.; Srivastava, Vinod K. Gupta and Suresh Jain: *Analyst*, February, Vol. 120 (1995).

Emisor: Journal of Chemical Crystallography <jchemcryst@chemed.ces.clemson.edu>
Destinatario: duque@imre.oc.uh.cu, osvaldo.estevez@uca.es
Fecha: 25 de abril de 2006 18:54:06
Asunto: JOCC534 submission assigned to Editor
Prioridad: 3

Dear Duque,

This is to inform you that your submission: "Crystal structures of 1-furoylthioureas 3-(3-trifluoromethylphenyl), 3-ethyl-3-phenyl and 3-piperidinyll substituted" has just been assigned to the Editor in Chief. The manuscript number is JOCC534.
Please refer to this number in any future correspondence.

With best regards,
Springer Editorial Office

Crystal structures of 1-furoylthioureas 3-(3-trifluoromethylphenyl), 3-ethyl-3-phenyl and 3-piperidinyl substituted

Corresponding author name: Julio Duque

*Address: Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales,
Universidad de La Habana, Zapata y G, Vedado. Ciudad de La
Habana. CP: 10400.*

Phone: +537 8782787; fax: +537 8705707

E-mail address: duque@imre.oc.uh.cu

Crystal structures of 1-furoylthioureas 3-(3-trifluoromethylphenyl), 3-ethyl-3-phenyl and 3-piperidinyl substituted

O. Estévez, J. Duque^{*}, E. Reguera, G. Punte, G. Echevarría and H. Yee-Madeira

*Corresponding author address: Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad de La Habana, Zapata y G, Vedado. 10400, La Habana, Cuba.

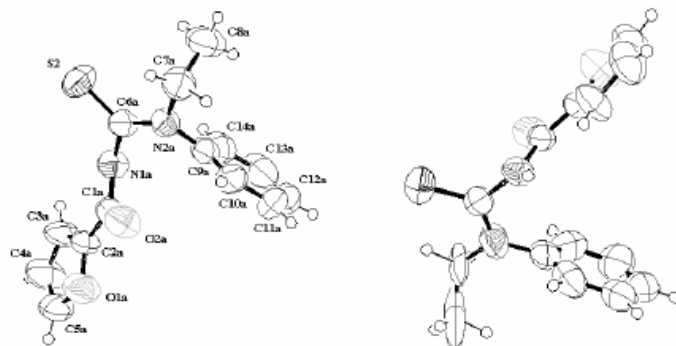
Phone.: +537 8782787; fax: +537 8705707

E-mail address: duque@imre.oc.uh.cu

Crystal structures of 1-furoylthioureas 3-(3-trifluoromethylphenyl), 3-ethyl-3-phenyl and 3-piperidinyl substituted

O. Estévez, J. Duque, E. Reguera, G. Punte, G. Echevarría and H. Yee-Madeira

X-ray crystal structure study of three 1-furoylthiourea derivatives.



Crystal structures of 1-furoylthioureas 3-(3-trifluoromethylphenyl), 3-ethyl-3-phenyl and 3-piperidinyl substituted. 1-furoylthioureas
crystal structures

O. Estévez

Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad de La Habana,
Zapata y G, Vedado. 10400 Habana, Cuba.

E. Reguera

Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad de La Habana,
Zapata y G, Vedado. 10400 Habana, Cuba.

J. Duque*

Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad de La Habana,
Zapata y G, Vedado. 10400 Habana, Cuba.

G. Punte

Laboratorio Nacional de Difracción (LANADI). Universidad de La Plata, La Plata
Argentina.

G. Echevarría

Laboratorio Nacional de Difracción (LANADI). Universidad de La Plata, La Plata
Argentina.

H. Yee-Madeira

Escuela Superior de Física y Matemáticas. Instituto Politécnico Nacional (IPN).
México DF.

Abstract

The results of an X-ray crystal structure study of three thiourea derivatives, 1-furoyl-3-(3-trifluoromethylphenyl) thiourea (compound I) monoclinic, $P2_1/c$, a : 4.5910(1), b : 13.125(7) and c : 22.605(8) Å; β : 94.65(2)°, V : 1357.6(9) Å³ and Z : 4; 1-furoyl-3-ethyl-3-phenylthiourea (compound II) monoclinic, $P2_1/c$, a : 10.293(3), b : 13.954(3) and c : 19.264(3) Å, β : 93.62(2)°, V : 2761.3(1) Å³ and Z : 4 and 1-furoyl-3-piperidinylthiourea (compound III) orthorhombic, a : 8.523(4), b : 8.692(2) and c : 31.671(3) Å, V : 2346.4(2) Å³ and Z : 4, are reported. The 3D structures of compounds II and III result from piled chains of molecules. Within a chain neighboring molecules are linked through an inter-molecular hydrogen bond bridge. I appears as dimmers formed through hydrogen bond bridges between an N(1) proton and the sulfur atom of neighboring molecules. In the solid state these dimmers and the chains of II and III remain together through van der Waals forces. In I an intra-molecular hydrogen bond between an N(1) proton and the O(1) atom of the furan ring was found. This inner bridge stabilizes the S-shaped conformation of the C=O and C=S groups. The estimated values for the melting point are in close agreement with the observed network of inter-molecular interactions. The observed C-S distance for the studied compounds correlates with the reported nucleophilic character of the ligand at the S atom.

Key words: 1-furoylthioureas; crystal structure; hydrogen bonding, conformation.

Introduction

The thiourea derivatives studied (3-monosubstituted and 3,3-disubstituted 1-furoylthioureas) have been successfully used as ionophores in ion selective electrodes for Cd(II), Hg(II) and Pb(II)¹. The best performance in that application has corresponded to 3-monosubstituted 1-furoylthioureas, with a relatively high Raman frequency values of their $\nu(\text{C}=\text{S})$ vibration². It is dependent on an appropriate nucleophilic character of the sulphur atom.

Thiourea derivatives and their coordination compounds formed with d^{10} electronic configuration metal(II) ions (Zn(II), Cd(II), Hg(II)) have recently received certain attention for two main reasons: their non-linear optical properties^{3,4} and the convenient preparation of nanoparticles of semiconducting materials through the thermal decomposition of those complexes^{5,6}. The thiourea molecule has large dipole moment⁷ and has the ability to form extensive network of hydrogen bonds. Substitutions that reduce the symmetry of the thiourea molecule enhance the non-linear optical properties. A variety of crystals of this class has been communicated⁸⁻¹³.

X-ray diffraction is a powerful tool to derive the structure of crystalline materials. In this work an X-ray crystal structure study of 1-furoylthioureas 3-(3-trifluoromethylphenyl), 3-ethyl-3-phenyl and 3-piperidinyl substituted is reported. The derived crystal structures help to understand the behaviour of these ligands as ionophores and also the complex formation with salts of the mentioned heavy metals¹⁴.

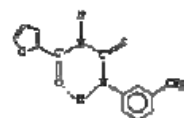
Experimental

Synthesis and physical methods

The studied thiourea derivatives were synthesized and characterized as previously reported by Otazo-Sánchez et al.¹. These compounds were obtained following the preparative route illustrated in Fig. 1 and then re-crystallized twice (in acetone and ethanol or DMF/ethanol 20:80). Their purity was checked by TLC (glass plates of 2.6 x 7.5 cm, 0.25 mm thick, Silica Gel G Nach Stahl-60). Mixtures of benzene-chloroform (90:10) and chloroform-water (saturated) were used as solvents. The melting points were determined with a Reichert-Jung rheostat coupled to a Reichert-Thermovar binoculars and a RS-3.722 digital thermometer. Elemental analyses were performed with a Leco automatic analyzer CHNS 932 model. Infrared spectra were recorded on a FT-IR spectrophotometer (Atti Mattson, Genesis Series) in the 4000-400 cm⁻¹ range using the KBr pressed disk technique. Care was taken to avoid influence of the milling and pressing processes on the recorded IR spectra². IR spectra obtained in pressed KBr disks and the compounds dispersed on a KBr window were similar.

Figure 1

The data derived from that preliminary characterization for the three compounds studied are indicated below:



1-furoyl-3-(3-trifluoromethylphenyl)-thiourea (I)². 92 %, mp 112-113; ν_{NH} (free): 3321 (d), 3274 (d); ν_{NH} (assoc.): 3151 (d-

m), 3129(d); $\nu_{\text{C=O}}$: 1667 (m); $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1609 (m); Thioureide bands: I: 1531 (f), II: 1336 (f), III: 1179 (f), IV: 748 (m); ν_{benzene} (ring "breathing"): 1010 (d); ω_{CH} , δ_{CH} (arom.): 785 (m). Anal. Calcd $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{SF}_3$ (314.3): C, 49.68; H, 2.87; N, 8.92; S, 10.19. Found: C, 49.46; H, 2.86; N, 8.83; S, 10.09.

1-furoyl-3-ethyl-3-phenylthiourea (II)². 93 %, mp 132-133; ν_{NH} (free): 3378; ν_{NH} (assoc.): 3148 (d-m), 3109(d); ν_{CH} (arom.): 3049 (d); $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$: 2982 (d); $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$: 2937 (d); $\nu_{\text{C=O}}$: 1666 (m-f), $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1590 (f), 1570 (f); Thioureide bands: I: 1507 (f), II: 1351 (f), III: 1185 (f), IV: 701 (m); ν_{benzene} (ring "breathing"): 1028 (m); ω_{CH} , δ_{CH} (arom.): 764 (m), 696 (m-f). Anal. Calcd $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ (274.4): C, 61.31; H, 5.11; N, 10.22; S, 11.68. Found: C, 61.84; H, 5.08; N, 10.15; S, 11.31.

1-furoyl-3-piperidinylthiourea (III)³ [2]. 19 %, mp 120-121; ν_{NH} (libre): 3354 (d), 3213 (d); ν_{NH} (assoc.): 3147 (d-m), 3131(d); ν_{CH} (arom.): 3085 (d); $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$: 2938 (d), $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$: 2855 (d); $\nu_{\text{C=O}}$: 1657 (m-f), $\nu_{\text{C=C}}$ (arom.): 1585 (f); δ_{CH_2} , CH_3 : 1448 (m-f); Thioureide bands: I: 1522 (f); II: no assignable; III: 1176 (f), IV: 699 (m). Anal. Calcd $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ (238.3): C, 55.46; H, 5.88; N, 11.63; S, 13.45. Found: C, 55.23; H, 5.90; N, 11.63; S, 13.32.

Crystal data collection and processing.

The single crystals to be studied were grown from ethanol solution by slow solvent evaporation. The integral intensities for each one of the crystals were obtained in a Nonius four circle diffractometer. The structures were solved by direct methods and the missing atoms were found on a difference-Fourier

synthesis. The methyl H atoms were constrained to an ideal geometry [C-H = 0.98 Å and $U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(C)$], but were allowed to rotate freely about the C-C bonds. All the remaining H atoms were placed in idealized positions (C-H = 0.95 ± 1.00 Å) and constrained to ride on their carbon atoms [$U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)$]. The hydrogen atoms attached to carbons were allowed to ride on their carbons with constrained isotropic displacement parameters. $U: 0.05$ Å². The coordinates of the H atoms attached to nitrogen in each of the thioureas were refined isotropically. The programs SHELXL-97¹⁵ and OrtepIII¹⁶ were used for the crystal structure refinement and the graphics processing, respectively. Scattering factors were taken from International Tables for X-ray Crystallography¹⁷. All the calculations were done with the WINGX PC program package¹⁸. In Table 1 the crystal data, the collected information and the obtained figures of merit for the refinement process are summarized.

Table 1

Results and discussion

The Ortep diagrams corresponding to the thiourea derivatives studied are shown in Figs. 2-4. In Table 2 the estimated bond distances are reported.

Table 2

The inter-atomic distances obtained for the rings remain within the expected values¹⁷, so they do not deserve particular discussion. All the compounds studied appear with the expected conformation between the C=O

and C=S groups¹⁹, depending on the N(2) mono- or disubstitution. This is probably related to a maximum separation of the negative charge centers, the O and S atoms from the carbonyl and thiocarbonyl groups. In **1** it is particularly stabilized by two hydrogen bond bridges between an N(1) proton and the oxygen atom of the furan ring, and between the carbonyl oxygen atom and an N(2) proton. This last bridge is particularly strong, with an estimated proton-oxygen distance of 1.897(7) Å (Table 3) and it locks the –C(O)NHC(S)NHR unit into a planar six-membered ring structure. Nevertheless, it is remarkable that the ¹H NMR spectrum in DMSO of this compound²⁰ suggests the absence of this intramolecular hydrogen bond. Thus, in the formation of complexes with CdCl₂ salt in ethanol media the interaction seems to occur through the C=O group¹⁴. It seems the presence of strong electron-withdrawing groups (like –CF₃) in the phenyl group inhibits this interaction in solution, changing the “S”-shaped conformation of the C=O and C=S groups where these donor sites reach a maximum separation. A disordered behavior was observed for the fluorine atoms of **1**. Their anisotropic thermal parameters are particularly high, 0.34234, 0.65357 and 0.08602, for F(1), F(2) and F(3), respectively. However they are too far from the thiourea core to induce any effect on its nucleophilic centers. The position that these fluorine atoms occupy, at the end of the molecule, favors the observed behaviour. The C(13) atom of the trifluoromethyl group also shows a high anisotropic thermal parameter. This appears an effect induced by the fluorine atoms movement.

Figure 2

II is observed as two different conformers (Fig. 3). The absence of intramolecular hydrogen bridges allows a higher flexibility to the molecule. The structure results from equilibrium of these two conformers with slightly different bond distances between them, particularly within the thiourea core (Table 2). These two conformers assume a twisted conformation, with the sulfur and oxygen atoms pointing approximately in opposite directions where the O-S distance is maximum, contributing to a minimum conformational energy of the molecule as a whole. In contrast, for a similar compound (1-furoyl-3-benzyl-3-phenylthiourea) a "U"-shaped arrangement with respect to the C=O and C=S groups has been reported¹. This last compound was not recommended for using as ionophore for heavy metals ions selective electrodes to prevent chelate formation, which diminishes the lifetime of the sensors or poisons the membrane due to very stable complex formation¹.

Figure 3

According to the structure of II, such disadvantage is not expected for this compound.

Table 3

In III the hydrogen bond bridge between an N(1) proton and the oxygen atom of the furan ring contributes to the stabilization of the twisted S-shaped conformation for the C=O and C=S groups. This bridge can be considered of intermediate strength, according to the estimated proton-oxygen distance,

2.375(4) Å (Table 3). The S atom of this compound shows a marked disorder with three statistic positions. This behavior is favored by the molecule conformation (Fig. 4). The S atom remains in a region practically free of interactions from neighboring atoms, except C(6) carbon. As an induced effect, this last atom also appears in three statistic positions.

Figure 4

The intramolecular hydrogen bond parameters are shown in Table 3. Because of these intense intramolecular interactions in compounds I and III, the barriers to single bond rotating are formed consisting of the special local structure. The formation of a hydrogen bond bridge through the furanic oxygen atom induces an increase in the bond order of the C(1)-N(1) bond. This intramolecular interaction raises the electronegativity of the nitrogen atom N(1), restricting the amidic resonance through the O(2)-C(1)-N(1)- core. This effect is less pronounced in compound I, where the formation of another stronger hydrogen bond bridge through the carbonyl oxygen induces an opposite effect. To this effect, substituent groups with electron withdrawing ability such $-\text{CF}_3$ can also contribute. Thus, in I and III the C(1)-N(1) distance are 1.381(2) and 1.422(7) Å, respectively. For II it is 1.424(3) Å. An analog behaviour is observed when the C(1)-N(1) distances for I and III are compared with those reported for simple thiourea²¹.

The others C-N bonds such as C(6)-N(2) and C(6)-N(1) are also shorter than the normal C-N bond length (1.468 Å), which indicates that these bonds have a pronounced double bond character. It is deduced that this thiourea derivatives makes up a multi-electron conjugated π bond. These compounds

crystallize and they are kept in an acentric, symmetric and conjugate situation that should be propitious to the enhancing of non-linear optical properties. This effect is lower for the compound **II** because of the absence of intramolecular interactions and the influence of the phenyl ring which interacts with the N(2) lone pair electrons that inhibits the thioamidic resonance. The C(6)-N(1) and C(6)-N(2) distances for **II** remain around 1.410 Å (Table 2).

In the applications of the studied thiourea derivatives in ion selective electrodes, the nucleophilic character of the S atom and the non-chelating behaviour of the ligand as a whole are important features [1-3]. A chelate formation favours the electrode poisoning. All the studied compounds were found with an S-shaped (in plane as compound **I** or twisted as **II** and **III**) configuration of the C=O and C=S groups, which is unfavourable to a chelating coordination. As already-mentioned, strong intra-molecular hydrogen bond bridge that favours such conformation could be preserved in solution. From the structural data obtained, information on the nucleophilic character of the S atom can be inferred, particularly from the C(6)-S and NH \cdots S distances. The C(6)-S distance in **I**, 1.645(1)Å, is substantially shorter than for **II**, C(6a)-S(2): 1.672(1)Å, and **III**, C(6)-S: 1.672(8)Å. This result agrees with the observed Raman frequency for the $\nu(\text{CS})$ vibration, 748 (**I**), 701 (**II**) and 699 cm^{-1} (**III**), which correlates with the nucleophilic ability of the S atom².

From the data of intermolecular interactions (Table 4) it is observed that only in the compound **I**, where the carbonyl group participates in intramolecular hydrogen bond, N(1)H is involved in intermolecular hydrogen bond with sulfur from a neighboring molecule. The non-bonding NH \cdots S distance is 2.836(3),

similar to the reported values for other aroylthioureas¹³. If such interactions are retained in solution, the nucleophilic character of the sulfur atom could be affected. As we previously mentioned during the formation of complexes with CdCl₂ salt in ethanol media, the interaction with compound I seems to occur through the C=O group¹⁴. In compounds II and III this unfavorable factor for the nucleophilicity of the sulfur atom is not present. There are no significant differences between the NH...O distances of both compounds, which is indicative of the similar steric effects of the substituents in N(2).

Table 4

The angle between the furan ring and the thiourea moieties O(2)-C(1)-N(1)-C(6) (I), O(2a)-C(1a)-N(a)-C(6a) (II) and O(2)-C(1)-N(1)-C(6) (III) are 3.41°, 13.50° and 2.35°, respectively. The thiourea moiety and the furan ring practically lie on a plane. Torsion effects, electrostatic repulsion and the intramolecular hydrogen bonds probably are contributing to the deviation from the planarity observed.

The above-discussed individual conformation for the molecule in the compounds studied determines the possibility of inter-molecular hydrogen bond bridge formation in the solid state. I appears as dimmers formed through two hydrogen bond bridges, between a N(1) proton and the S atom of neighboring molecules (Fig. 5). These dimmers are piled within the unit cell along the [100] direction. In the solid state they remain together through van der Waals forces. II and III form infinite molecular chains through a hydrogen bond between a N(1)

proton and the O(2) atom (Fig. 5). The solid state structure is formed by the stacking of these chains through van der Waals interactions.

Figure 5

Although the correlation between melting point and structure for compounds of similar molecular weight is hard to predict, the order observed in the melting point value, 112 (I) < 120 (III) < 132 °C (II) [14] corresponds with the strength of the inter-molecular interactions observed. In I the heating temperature for melting is required to overcome the van der Waals interactions (probably weaker in this compound as a consequence of the intramolecular hydrogen bonds that diminish the points of contact between the neighboring dimmers) and the weaker NH...S non-bonding interactions (H(1)...S: 2.836(3) Å). In II and III the sample melting requires both the overcoming of the van der Waals forces and the rupture of the inter-molecular interactions (stronger in comparison with the NH...S in I, but of similar magnitude for both II and III attending the NH...O non-bonding distances; H(1b)...O(2a): 2.206(7) Å and H(1)...O(2): 2.169(5) Å). According to the structural data, it seems that the van der Waals interactions are stronger for II (without intramolecular interactions) which requires the highest temperature to melt.

In conclusion, the crystal structures of three thiourea derivatives have been resolved and refined. In these compounds the C=O and C=S groups were found in an S-shaped configuration, which is unfavorable to chelating coordination and to the electrode poisoning during its applications in ISEs. In I

and **III** such configuration is stabilized through intra-molecular hydrogen bond bridges. In all the compounds inter-molecular hydrogen bond interactions were observed. A close agreement between the estimated melting point and these inter-molecular bridges was observed. Within the thiourea core marked double bond character was appreciated for the C-N bond, which was attributed to the withdrawing ability of the substituent groups. The estimated C-S distance correlates with the observed nucleophilic character of the ligand at the S atom.

Acknowledgements

OHE thanks Faculty of Sciences (University of Cadiz, Spain), through its PhD program, the access to experimental facilities. ER and JD thanks the financial support provided by CLAF-ICTP to carry out research on molecular materials. This work was partially supported by the CONACyT-CITMA exchange project J200.746/2004.

References

1. Otazo-Sánchez E.; Pérez-Marín L.; Estévez-Hernández O.; Rojas-Lima S.; Alonso-Chamarro J. J. *Chem. Soc. Perkin Trans.* **2001**, 2, 2211.
2. Estévez-Hernández O.; Otazo-Sánchez E.; Hidalgo-Hidalgo de Cisneros J.L.; Naranjo-Rodríguez I.; Reguera E. *Spectrochim. Acta A* **2005**, 62, 964.
3. Venkataramanan V.; Srinivasan M.R.; Bhat H.L. *J. Raman Spectrosc.* **1994**, 25, 805.
4. Venkataramanan V.; Bhat H.L.; Srinivasan M.R.; Ayyub P.; Multan M.S. *J. Raman Spectrosc.* **1997**, 28, 779.

5. Stoev M.; Ruseva S.; Keremidchieva B. *Monatsh. Chem.* **1994**, 125, 1215.
6. Stoev M.; Ruseva S. *Monatsh. Chem.* **1994**, 125, 599.
7. Bomsten L. In Science and Technology Group II: *Numerical Data and Functional Relationships*; Hellwege K.H., Eds.; Springer: Berlin, 1982; pp. 584.
8. Dago A.; Simonov M.A.; Pobedinskaya E.A.; Macías A.; Martín A. *Kristallografiya* **1987**, 32, 1024.
9. Zhou W.Q.; Cao Y.; Zhao B. *RenGongJinTiXueBao (Chinese)* **1996**, 11, 291.
10. Cao Y.; Zhao B.; Zhang Y.-Q. *Acta Crystallogr. C* **1996**, 52, 1772.
11. Yuan Y.-F.; Ye S.-M.; Zhang L.-Y.; Wang B.; Xu Y.-M.; Wang J.-T.; Wang H.-G. *Inorg. Chem. Acta* **1997**, 256, 313.
12. Kaminsky W.; Goldberg K.I.; West D.X. *J. Mol. Struct.* **2002**, 605, 9.
13. Weiqun Z.; Kuisheng L.; Yong Z.; Lu L. *J. Mol. Struct.* **2003**, 657, 215.
14. Estévez-Hernández O.; Otazo-Sánchez E.; Hidalgo-Hidalgo de Cisneros J.L.; Naranjo-Rodríguez I.; Reguera E. *Spectrochim. Acta A*, **2006**, in Press.
15. Sheldrick, G.M. *SHELX97, Program for Crystal Structure Refinement*; University of Göttingen: Germany, 1997.
16. Farrugia L.J.; *J. Appl. Cryst.* **1997**, 30, 564.

17. *International tables for X-ray Crystallography*; Kynoch Press: Birmingham, England (Present distributor: Kluwer Academic Publisher: Dordrecht.), 1974; Vol C.
18. WINGX an Intergrated System of Windows program for the solution, refinement and analysis of Single Crystal X-ray diffraction data. *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 837.
19. Koch K.R. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 216-217, 473
20. Otazo-Sánchez E.; Ortiz-del-Toro P.; Estévez-Hernández O.; Pérez-Marín L.; Goicoechea I.; Cerón-Beltrán A.; Villagómez-Ibarra J.R. *Spectrochim. Acta A* **2002**, 58, 2281.
21. Kutoglu A.; Scheringer C. *Acta Cryst. B* **1982**, 38, 2626.

Table 1. Crystal data and the figures of merit obtained during the crystal structure refinement for the studied compounds (I, II and III).

	Compound I	Compound II	Compound III
<i>Empirical formula</i>	C ₁₃ H ₉ N ₂ O ₂ S	C ₂₈ H ₂₈ N ₄ O ₄ S ₂	C ₁₁ H ₁₃ N ₂ O ₂ S
<i>Formula weight</i>	314.3	548.7	238.3
<i>Crystal System</i>	Monoclinic	Monoclinic	Orthorhombic
<i>Space group</i>	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	Pcab
<i>Unit cell dimensions</i>			
<i>a</i> (Å)	4.591(1)	10.293(3)	8.523(4)
<i>b</i> (Å)	13.125(7)	13.954(3)	8.692(2)
<i>c</i> (Å)	22.605(2)	19.264(3)	31.671(3)
<i>α</i> (°)	90.00	90.00	90.0
<i>β</i> (°)	94.65(2)	93.62(2)	90.0
<i>γ</i> (°)	90.00	90.00	90.0
<i>Volume</i> (Å ³)	1357.6(9)	2761.3(1)	2346.4(2)
<i>Z, Density</i> (cal.) (mg/m ³)	4, 1.5376	8, 2.6396	4, 1.3492
<i>Absorption coefficient</i> (mm ⁻¹)	0.253	1.671	0.230
<i>Radiation/wavelength</i> (Å)	Mo Kα/0.7107	Mo Kα/0.7107	Mo Kα/0.7107
<i>Reflections collected</i>	2472	5612	2039
<i>Independent reflections</i>	1635	4891	2111
<i>Observed reflections</i>	647(I>2σ(I))	1314	1129
<i>Goodness of fit</i>	0.942	1.004	1.003
<i>Final R indices</i>	R- 0.0846	R- 0.0997	R- 0.0785
	wR- 0.2287	wR- 0.281	wR- 0.2808
<i>Largest diff. peak/hole</i> (e Å ⁻³)	0.633 and - 0.572	1.265 and - 0.356	0.696 and - 0.749

Table 2. Selected bond distances (Å) for compound I, II and III.

I		II		III	
<i>Bond</i>		<i>Bond</i>		<i>Bond</i>	
S-C(6)	1.645(1)	S(1)-C(6B) S(2)-C(6A)	1.629(1) 1.672(1)	S(1)-C(6)	1.672(8)
N(1)-C(1)	1.381(2)	C(1A)-N(1A) C(1B)-N(1B)	1.424(3) 1.329(2)	S(1)-C(6)	1.72(3)
N(1)-C(6)	1.398(1)	N(1A)-C(6A) N(2A)-C(6A)	1.417(1) 1.307(1)	S(1)-C(6)	1.75(5)
N(2)-C(6)	1.320(1)	N(2A)-C(6A) N(2A)-C(7A)	1.410(9) 1.473(2)	N(1)-C(6)	1.422(6)
N(2)-C(7)	1.408(2)	N(1B)-C(6B) C(6B)-N(2B)	1.415(1) 1.335(2)	N(1)-C(1)	1.358(7)
O(1)-C(5)	1.354(3)	O(5)-C(1B) C(1A)-O(2A)	1.227(1) 1.182(2)	N(2)-C(6)	1.326(7)
O(1)-C(2)	1.371(1)	C(2B)-O(4B) C(5B)-O(4B)	1.338(5) 1.338(5)	N(2)-C(7)	1.471(7)
O(2)-C(1)	1.235(1)	C(2A)-O(1A) C(5A)-O(1A)	1.328(5) 1.328(5)	N(2)-C(11)	1.459(8)
C(1)-C(2)	1.443(3)	C(1A)-C(2A) C(1B)-C(2B)	1.483(12) 1.453(1)	O(1)-C(2)	1.360(8)
C(2)-C(3)	1.350(4)	C(2B)-C(3B) C(2A)-C(3A)	1.338(5) 1.328(5)	O(1)-C(5)	1.364(7)
C(3)-C(4)	1.405(8)	C(3B)-C(4B) C(3A)-C(4A)	1.338(5) 1.328(5)	O(2)-C(1)	1.219(7)
C(4)-C(5)	1.322(7)	C(4B)-C(5B) C(4A)-C(5A)	1.338(5) 1.328(5)	C(1)-C(2)	1.467(7)
C(7)-C(12)	1.383(5)	C(9A)-C(10A) C(9B)-C(10B)	1.390(2) 1.390(2)	C(2)-C(3)	1.358(8)
C(7)-C(8)	1.385(3)	C(9A)-C(14A) C(9B)-C(14B)	1.390(2) 1.390(2)	C(3)-C(4)	1.424(9)
C(8)-C(9)	1.398(3)	C(10A)-C(11A) C(10B)-C(11B)	1.390(2) 1.390(2)	C(4)-C(5)	1.294(1)
C(9)-C(10)	1.387(5)	C(11A)-C(12A) C(11B)-C(12B)	1.390(2) 1.390(2)	C(7)-C(8)	1.493(1)
C(9)-C(13)	1.448(6)	C(12A)-C(13A) C(12B)-C(13B)	1.390(2) 1.390(2)	C(8)-C(9)	1.507(2)
C(10)-C(11)	1.372(5)	C(13A)-C(14A) C(13B)-C(14B)	1.390(2) 1.390(2)	C(9)-C(10)	1.522(1)
C(11)-C(12)	1.368(4)	C(7A)-C(8A) C(7B)-C(8B)	1.543(5) 1.492(4)	C(10)-C(11)	1.485(1)
C(13)-F(2)	1.188(8)				
C(13)-F(3)	1.21(2)				
C(13)-F(1)	1.235(8)				

Table 3. Intra-molecular hydrogen bonds distances (Å) and angles (°).

	D-H(Å)	D···A(Å)	H···A(Å)	D-H···A (°)
I	N(1)-H(1): 0.860(8)	N(1) O(1): 2.730(1)	H(1) O(1): 2.314(8)	N(1)-H(1) O(1): 109.96(1)
	N(2)-H(2): 0.860(9)	N(2) O(2): 2.639(2)	H(2) O(2): 1.897(7)	N(2)-H(2) O(2): 143.55(4)
III	N(1)-H(1): 0.860(5)	N(1) O(1): 2.749(5)	H(1) O(1): 2.375(4)	N(1)-H(1) O(1): 106.78(8)

Table 4. Intermolecular hydrogen bonding parameters.

	D-H(A)	D...A(A)	H...A(A)	D-H...A (°)
I	N(1)-H(1): 0.880(8)	N(1) S: 3.663(9)	H(1) S: 2.836(3)	N(1)-H(1) S: 161.93(6)
II	N(1b)-H(1b): 0.880(9)	N(1b) O(2a): 3.028(2)	H(1b) O(2a): 2.208(7)	N(1b)-H(1b) O(2a): 159.89(6)
III	N(1)-H(1): 0.880(5)	N(1)...O(2): 2.985(7)	H(1)...O(2): 2.169(5)	N(1)-H(1)...O(2): 158.32(6)

Figure captions

Figure 1. Synthesis scheme of the 1-furoylthioureas studied.

Figure 2. Ortep diagram for **I** with atoms numbering scheme and displacement ellipsoids at 50% probability level. The intra-molecular hydrogen bonds are also indicated.

Figure 3: Two unique molecules of **II** where the atoms numbering scheme and thermal ellipsoids at 50 % of displacement are indicated.

Figure 4. Ortep diagram of **III**, with atoms numbering scheme and displacement ellipsoids at 50% probability level. Indicated is the intra-molecular hydrogen bond bridge.

Figure 5. X-ray crystal structures for the studied compound with 50% probability ellipsoids.

Figure 1

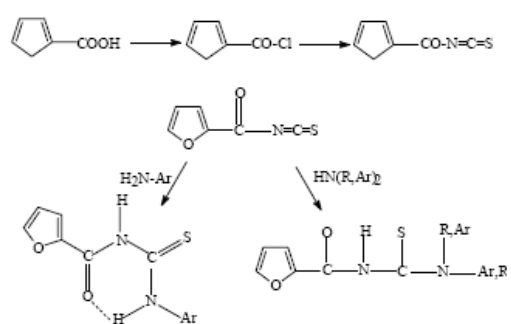


Figure 2

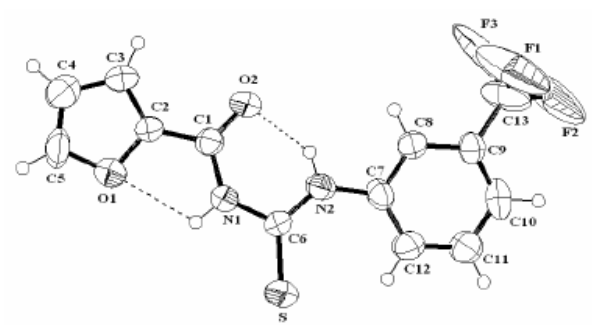


Figure 3

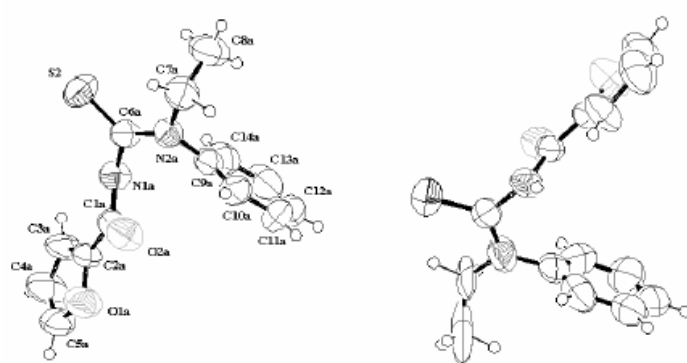


Figure 4

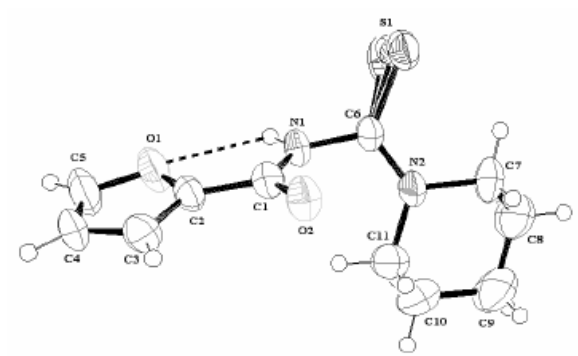
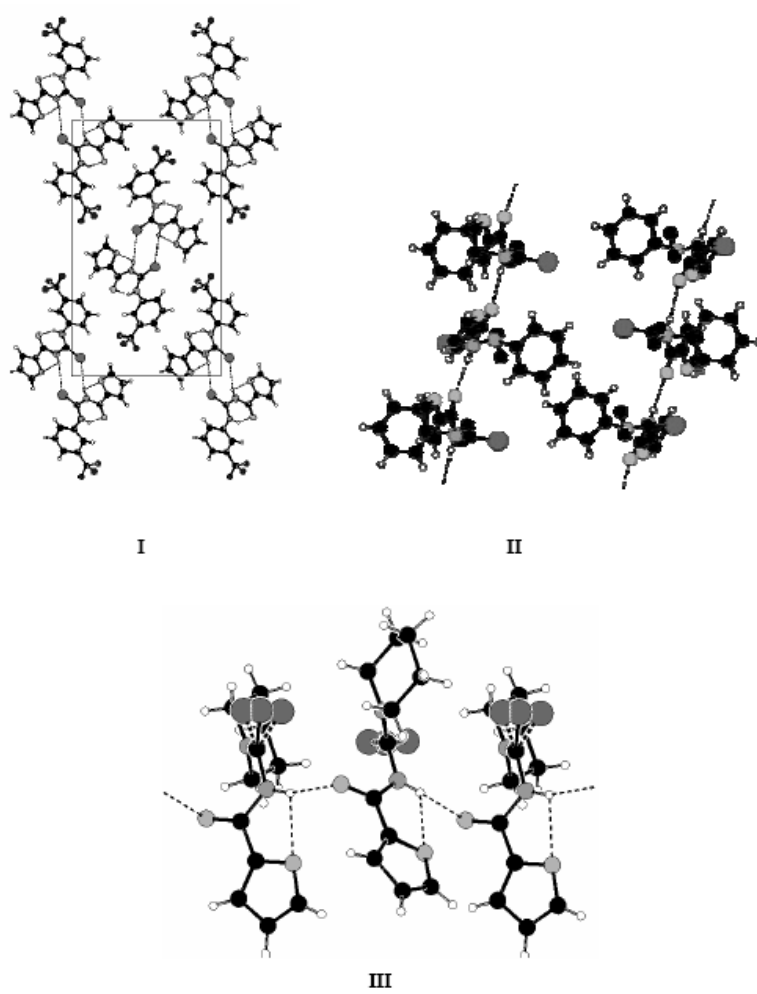


Figure 5



Supplementary Material

CCDC 602874-602876 contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, by e-mailing data_request@ccdc.cam.ac.uk, or by contacting The Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44(0)1223-336033.

**Differential pulse anodic stripping voltammetric determination of
cadmium(II) with paste electrodes 1-furoylthioureas modified**

O. Estévez-Hernández^{a, b}, I. Naranjo-Rodríguez^{b, *}, J. L. Hidalgo-Hidalgo de
Cisneros^b, and E. Reguera^a

^a*Instituto de Materiales y Reactivos (IMRE), Universidad de la Habana, San
Lázaro s/n Vedado. 10400 La Habana, Cuba.*

^b*Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad de
Cádiz, Apdo. 40, 11510 Puerto Real, Cádiz, España.*

*Corresponding Author. Tel.: +34 956 016 355; Fax: +34 956 016 460

E-mail address: ignacio.naranjo@uca.es (I. Naranjo-Rodríguez)

Abstract

Two series of 1-furoylthioureas (FTHD) were used as modifiers of carbon paste electrodes (CPEs) for determination of Cd(II). The capacities of the newly CPEs-FTHD modified were calculated and the surface reactions during the preconcentration of Cd(II) were studied by cyclic voltammetry. The analyte was accumulated on the surface of the CPEs modified by complexing these FTHD 3-monosubstituted (Series **2**) and 3,3-disubstituted (Series **1**) and reduced at a negative potential (-1.0 V). It was then quantified by differential pulse anodic stripping voltammetry (DPSV) in Britton-Robinson pH 4 electrolyte. Experiments were conducted to establish the optimal carbon paste composition, electrolyte and pH of the determination, accumulation potential and time, and instrumental parameters. Under the optimized working conditions good linearities were obtained for the calibration graphs in the concentration ranges of 0.001-0.1

mg·L⁻¹. For 5 min preconcentration, detection limits using CPEs modified with ligands of Series **2** were lower ($6 \cdot 10^{-5}$ vs $3 \cdot 10^{-3}$ mg/L respectively for the CPEs modified with 1-furoyl-3-*p*-tetradecylphenylthiourea and 1-furoyl-3-benzyl-3-phenylthiourea taken as models of both series). For a series of seven determinations of Cd(II) at 0.5 mg/L relative standard deviations of 3.9% was achieved. Only Pb(II) and Cu(II) apparently affected the peak of Cd(II).

Keywords: Chemically modified carbon paste electrode; Differential pulse anodic stripping voltammetry; Cadmium(II) determination; 1-furoylthioureas

I. Introduction

Cadmium is one of the most toxic heavy metals of prime environmental and health concern. Cadmium toxicity may be manifested by a variety of syndromes and effects on the health of human [1,2].

Sensors for obtaining real time ppb-level cadmium concentration would reduce time and costs associated with the most commonly methods for the characterization and treatment of hazardous waste sites.

Stripping voltammetric techniques are favourable methods for the determination of heavy metal ions, including Cd(II), because of their speed, remarkable analytical sensitivity, relative instrumental simplicity and minimum sample pre-treatment required prior to analysis. These attracting features have resulted in rapid development and wide application of stripping voltammetry in recent years [3-5].

A number of analytical determinations of Cd(II) based on adsorptive stripping voltammetry at hanging mercury drop electrode have been reported [6-

8]. However, mercury drop electrodes have the disadvantage of being mechanically unstable during various steps of the assay procedure and issues related to the use and disposal of toxic mercury, thus they are less desirable than solid state sensors in routine field applications [9,10]. In the past two decades more and more works were performed at mercury free electrodes modified [11-16]. Carbon paste electrodes chemically modified are endowed with many good qualities such as easy fabrication and renewal, low background current, low cost, ease of handling and applicability to anodic oxidations [3-5]. Different modifiers for carbon paste have been reported in the last years for the electrochemical stripping analysis of Cd(II): bismuth-powered [17], carbamoylphosphonic acid [18], organofunctionalized amorphous silica [19], diacetyldioxime [20], polycyclodextrin [21] and N-p-chorophenylcinnamohydroxamic acid [22]. The detection limits for these carbon paste modified electrodes are in the range from 0.0011 to 0.22 mg/L, with relative standard deviations from 2.6 to 6.5 %.

Due to its affinity by species sulfurated, modifiers containing sulphur in their structures are interesting in the preparation of carbon paste electrodes chemically modified for cadmium detection. Two series (figures 1 and 2) of 1-furoylthiourea derivatives (FTHD) have been successfully used as ionophores in ion selective electrodes (ISEs) for various heavy metal ions, including Cd(II) [23]. This application required a sharp modulation of the coordination strength of these ligands. Formation of very stable complexes is usually related to a short electrode life time due to the poisoning of the ISE membrane. The best performance in that application has corresponded to 3-monosubstituted 1-furoylthioureas (Series **2**) and it has been the main antecedent for using these

ligands as Cd(II) complexing modifiers incorporated in carbon paste electrodes (CPEs). Recently we have first reported [24] the preliminary results concerning the preconcentration and voltammetric determination of cadmium(II) by differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) at these CPEs-FHTD modified in order to correlate the electroanalytical response (dependence of the binding capabilities of the CPEs-FHTD modified on the Cd(II) adsorption) with those changes seen in the FHTD Raman spectra after complexation with CdCl₂ in neutral media (ethanol), and the chemical yield of the complexes obtained [25].

The present work deals with the development and evaluation of these new electrode systems chemically modified suitable for the chemical preconcentration of Cd(II) at trace levels. Some of these FTHD can preconcentrate Cd(II) from aqueous solution to the surface of the CPE modified by forming complexes with this ion and greatly increase the sensitivity of its determination. The experimental data show that some of the FTHD modified CPEs have a wide linear range of concentrations, high sensitivity, adequate selectivity and reproducibility for the determination of Cd(II) in water samples. The FTHD have the advantages of simple methods of synthesis and purification, and their low solubility in water.

2. Experimental

2.1. Reagents and Chemicals

Spectral carbon powder (RWB, Ringsdorff-Werke GmbH, Bonn-Bad Godesberg, Germany), mineral oil (SIGMA), acetic acid (BDH), sodium

hydroxide (PANREAC), boric acid (MERCK), ortho-phosphoric acid (PANREAC) and cadmium chloride (MERCK) were used without further purification. Stock solution of 1 mg/L Cd(II) was prepared in water. Working standard solutions of lower concentrations were prepared freshly by dilution. Nanopure water used throughout to prepare all solutions was obtained by passing twice-distilled water through a Milli-Q system (18 M Ω ·cm, Millipore, Bedford, MA)

The 1-furoylthioureas (Series **1** and **2**) were synthesized as previously reported by Otazo-Sánchez et al. [23], and then re-crystallized twice in ethanol. In order to provide certain continuity with previous studies on these families of thiourea derivatives [23-25], the same numeral there used are preserved.

2.2. Apparatus

Voltammetric measurements were performed with an Autolab PGSTAT20 (Ecochemie, Utrecht, The Netherlands) potentiostat/galvanostat interfaced with a personal computer, using the Autolab software GPES for waveform generation and data acquisition and processing. The experiments were carried out in a single-compartment three-electrode cell (25 mL), at room temperature (25 ± 1 °C), under nitrogen atmosphere during the preconcentration step. The electrochemical cell contains a working CPE FTHD modified with a surface area of 7 mm² (from Metrohm, Herisau, Switzerland), a platinum wire counter electrode and a reference electrode Ag/AgCl/3 M KCl saturated.

2.3. Electrode preparation

The carbon paste unmodified was prepared by adding 0.36 mL mineral oil to 1 g carbon powder. CPEs-FTHD modified were prepared by substituting corresponding amounts of the carbon powder (5%, 10% and 20% weight-to-weight ratio) by the FTHD and then adding the mineral oil and thoroughly hand-mixing in a mortar and pestle. The pastes were packed into the piston glass-tube electrode. The surface of the CPEs-FTHD modified was renewed after each measurement and then polished with No. 1200 emery paper and wiped gently with weighing paper to get a fresh surface.

2.4. Procedure

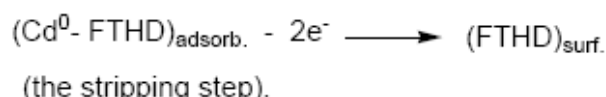
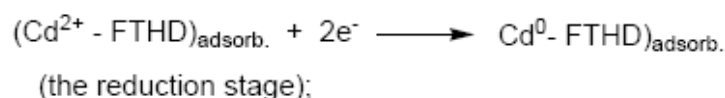
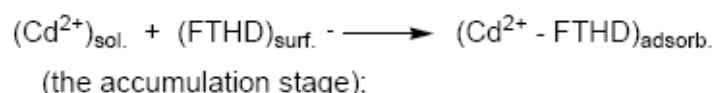
Cyclic voltammograms (CVs) were run after purging the solutions for 10 min with nitrogen via a Teflon tube prior the measurements. Initially, CVs of the base line were run starting from -0.7 to 0.8 V and back (with 100 mV/s scan rate) using Britton-Robinson pH 4 as electrolyte. Then, CVs of 20 mg/L Cd(II) solutions in aqueous media were recorded from -0.4 V to -1.1 V and back at the same scan rate.

All quantitative measurements were performed using DPASV to achieve the sensitivity required for trace analysis. 25 mL of supporting electrolyte was added to the electrochemical cell, and then standard solution of Cd(II) was added into the cell. The mixture solution was stirred for 5 min at the potential of -1.0 V and kept quiet for 5 s at the same potential. The stripping voltammograms in the range -1.0 to -0.5 V were recorded in the differential pulse mode, for which the scan rate is 20 mV/s, the pulse amplitude is 100 mV and the pulse duration is 60 ms.

3. Results and discussion

3.1. Operation principal

The performance of the newly CPEs-FTHD modified developed is based on the preconcentration of Cd(II) from aqueous solution onto the surface of the electrodes modified by forming complexes of different strength with the modifier [24]. The FTHD acts as the ligand and the Cd(II) is the central atom. By this means, the surface concentration of Cd(II) is much larger than those of the electrode unmodified, and the sensitivity is greatly increased. The Cd(II) accumulated was reduced at -1.0 V and the product was then oxidized in the stripping stage. The mechanism can be described as following:



3.2. Cyclic voltametry studies

After various preliminary studies using DPASV [24] the reactions of Cd(II) at the CPEs-FTHD modified in the presence of chloride as a complexing anion were investigated by cyclic voltammetry.

At first, CVs of the CPEs-FTHD modified were recorded in the supporting electrolyte. In cycles between -0.7 V and 0.8 V, no redox peaks were observed except for the CPE modified with ligand **2h**. In relation to the capacities

observed, they were calculated by means of the equation $C_{obs}=i/v$, where i is the average anodic and cathodic current (absolute value) and v is the scan rate [26]. During the application of the previous equation not all the current intensity/potential values of the cyclic voltammperogram were used. The areas recorded where the Faraday currents due to the background discharges were larger than the capacitive currents of the double layer, were eliminated. The capacities calculated for some of the CPEs-FTHD modified at scan rate of 100 mV/s, and the value previously reported [27] for the CPE unmodified are shown in Table 1.

In general, the values obtained are low for all the CPEs FTHD modified. Much than the value reported for the CPE unmodified of the same dimensions. The high content of modifier in carbon paste mixture (20 % in all the cases) and the non-homogeneity of the material could be the reason for that behaviour. The CPE modified with ligand **2h** had the highest capacity. The CV obtained with this electrode showed a signal in absence of any analyte, so this CPE is none appropriated for metal determination. Its behaviour is similar to a reversible system as much for the nearness of the anodic and cathodic peaks as the similar current peaks, with a ratio i_{cp}/i_{ap} close to the unity. Given that the material is incorporated in the electrode it is logical not to found adsorption phenomena. The anodic current at 0.23 V must be caused by the oxidation of the reductive cleavage of the $-NO_2$ group of the ligand **2h**.

The CVs of the CPEs modified with the Series **1** and **2** ligands show little differences. In general, the CVs of the CPEs modified with the derivatives of Series **2** show lower residual current and anodic and cathodic parts more symmetric. These estimations agree with the higher C_{obs} values observed for

the CPEs modified with the compounds of Series **1** (table 1). The useful range of potentials of the voltamperograms obtained with the CPEs modified with the derivatives of Series **2** is wider in the anodic part while for CPEs modified with both series it is similar in the cathodic part. The figure 3 shows the scans at 100 mV/s for the CPEs modified with the ligands **1d** and **2m** (selected as models of both series) where the differences above commented can be seen. In general, upon increasing the scan rate an increasing of the residual current and a higher distortion of the signals are observed. These effects are common for all the CPEs modified.

Figures 4 and 5 show CVs for Cd(II) solutions obtained of the CPEs modified with **1d** and **2m** in the range 10-500 mV/s . It is observed a similar behaviour for both CPEs, which corresponds to an adsorption mechanism essentially, with weak adsorption of the product [28-30]. The cathodic scan produces the oxidized species of cadmium, which is deposited on the electrode. This deposition favours the oxidation process and hence the current peak of this signal, but not the reduction one. Increasing the scan rate the contribution of the material that diffuses is low compared with the adsorption; the fact that the product of reduction is adsorbed, in the nearby of the electrode must be in solution some quantity of species reduced, favouring the increasing of the oxidation signal, but it limits the reduction one because the presence of some quantity of the reaction product. Hence, it is confirmed that the anodic stripping process must be shown as the more adequate, because the preconcentration of the material after a previous reduction is favoured. The anodic peak shows a typical scheme of product weakly adsorbed; increasing the scan rate the peak potential shifts to more positive values and the current peak is increased. For

high scan rates, the adsorption process prevails over the diffusion one, and that is why the signal due to the adsorption of the product is clearer in the anodic signal; besides, the oxidation of the product adsorbed requires more positive potentials when this phenomenon dominates.

In other hand, the cathodic peak does not follow completely the sequence of a product weakly adsorbed, since it could expect a decreasing of the peak current and a positive shift of the potential; the presence of the product adsorbed, and hence, its higher concentration in the nearby of the electrode, must be cause a clear decreasing of the signal, but rather little. However, this behaviour is only observed at high scan rates.

To explain these phenomena the following kind reaction is proposed. Since it is used a modifier with binding capacities of the reduction reaction product (Cd(II) in this case) at the electrode surface, it could be assumed a double process of weak adsorption, for both the reagent and the product (metallic cadmium) of the reduction reaction. The weak adsorption of the reagent implies an increasing of the cathodic current peak and a negative shift of the peak potential [28]. The increasing of the scan rate implies a bigger contribution of the reagent adsorption phenomenon, and an increasing of its signal. This is the effect observed over the cathodic peak increasing the scan rate for the CPEs modified with both series of ligands. When the scan rate is too high the effect of the adsorbed product dominates the anodic signal; it decreases for the reasons above mentioned and the potential shifts to more positive values. In the other hand, for the anodic signal it dominates always the effect of the product adsorption, with an increasing of the current peak and a positive shift of the potentials by increasing the scan rate.

The effects above described are observed in the CPE modified with **2m**; for this CPE the correlation between the current peak and the $v^{1/2}$ is perfectly linear in the part where the reagent (cathodic signal, $r^2=0.995$) and product (anodic signal, $r^2=0.996$) adsorption dominates. For this CPE prevails clearly the effect of product adsorption, as the i_{ap}/i_{cp} ratio is always over 1, and it is increased with the increasing of the scan rate.

The CPE modified with **1d** does not show such predominant effect of the product adsorption. The variation of the peak current with $v^{1/2}$ is never linear. The cathodic peak decreases for the highest values of scan rate (as it corresponds to the product adsorption), but the i_{ap}/i_{cp} ratio is below 1 even for the lowest scan rate. Although this ratio increases with the increasing of the scan rate, it maintains values closed the unity in a scan rate range, as it could expect due the reagent adsorption.

From these studies we can say that the CPEs-FTHD modified show promising behaviour respect the base line. In the determination of Cd(II), the adsorption plays a very important role, emphasizing the weak adsorption of the product with oxidation signals of greater intensity than the reduction ones. It accords with the preliminary results obtained by DPASV [24]. The CPEs-FTHD modified by Series **2** ligands show a larger sensitivity. This fact will be confirmed in the following calibration studies and detection limits calculation.

The CPEs modified with **1d** and **2m** were the CPEs modified with ligands of each series that showed the most promising perspectives for determination of Cd(II) by DPASV. We are now interested in experiments conducted to establish the optimal media conditions, and the electrochemical and instrumental parameters of the method.

3.3. Stripping voltammograms of Cd(II) at the CPEs modified with **1d** y **2m**

The determination of Cd(II) in aqueous solution at the CPEs modified by **1d** and **2m** was carried out by DPASV for 5 min at the -1.0 V in a solution containing 1 mg/L Cd(II). The voltammograms are showed in figure 6. Two well-defined and enhanced peaks are observed at the CPEs modified as compare to the unmodified one. At the CPE unmodified the Cd(II) oxidation peak of 1.8 μ A appears at -0.78 V while the CPEs-FTHD modified exhibit an anodic peak at -0.77 V, with higher intensity of the anodic current (9.9 μ A and 21.2 μ A for CPEs **1d** and **2m** modified, respectively) in comparison to that observed at the electrode unmodified. The increasing in anodic current at the CPEs-FTHD modified demonstrates that the FTHD play an important role in the accumulation process of Cd(II) on the electrode surface suggesting that the anodic surface processes could be exploited systematically by DPASV some advantages in sensitivity.

3.3. Effect of carbon paste composition

The quantity of FTHD in the carbon paste is expected to significantly influence the height of the voltammetric signal. The anodic peak of cadmium was increased with CPEs-FTHD modified. This obviously indicates that the voltammetric response results from the accumulation of Cd(II) at these electrodes by means of the complex formation reaction between the metal ion, Cd(II), and the modifier, FTHD. The effect of carbon paste composition on the peak current was tested using CPEs-FTHD modified prepared from 5%, 10%, 20%. The anodic peak current increased with the increasing of amount of modifier because the concentration of FTHD on the surface of the CPE modified

increased correspondingly. Higher modifier quantities in carbon paste usually lead to a decreasing of the conductive area at the electrode surface [19,20,22]. Hence we did not study carbon paste with weight ratio FT HD/carbon powder over 20%. According to these results a carbon paste composition of 20% of FT HD was used in further studies.

3.4. Effects of pH and electrolyte

The influence of pH on the determination of Cd(II) was investigated. As the pH increased from pH 2.0 to 8.0, the peak current increased at first until the peak current reached a maximum value around pH 4. Continuous increasing of pH led to a decreasing of the peak current and a broadening of the signal, which is due to the hydrolysis of Cd(II). Also, the FT HD can slowly dissolve in basic solution for the acidity of the amidic proton NH and lose its ability of complexing Cd(II).

The effect of another buffer electrolyte of pH 4, such as HAc/NaAc was studied. When the measurements were performed in this electrolyte, the shape of the stripping peak current was similar, but it was decreased a little. Thus buffer solution Britton-Robinson (pH 4) was suitable for the supporting electrolyte. The interferences of some metal ions can be eliminated at this pH.

3.5. Effects of accumulation potential and time

Accumulation potential is an important parameter for stripping techniques and has non-negligible influence on the sensitivity of determination. The effect of accumulation potential on the stripping peak current of Cd(II) was studied in the range -0.9 to -1.2 V. The peak increased with the negative shift of the

accumulation potential. Increasing the reduction potential beyond -1.0 V (in negative sense) led to a steady-state current. At the same time, over this potential of -1.0 V another metal ions can be reduced interfering the Cd(II) determination. Hence, a reduction potential of -1.0 V was chosen for all subsequent experiments to allow a difference of about 200 mV from the peak potential observed.

Similarly, the accumulation time is a decisive factor in any technique dealing with a preconcentration step. The quantity of Cd(II) reduced over the surface of the CPEs-FTHD modified increased with the increasing of the accumulation time in the range $0\text{--}10\text{ min}$. Beyond this period, the current peak reached a flat caused by the complete coverage of active points on the surface of the CPEs modified by Cd(II) reduced. Taking account of sensitivity and efficiency, accumulation time was 300 s in the following experiments.

3.6. Effect of pulse amplitude, scan rate and pulse period

To improve the sensitivity of the determination of Cd(II) further, the influences of parameters of DPASV on the measurements of Cd(II) were studied. The results showed that the stripping peak current increased with the increasing of differential pulse amplitude and it remains nearly constant when differential pulse amplitude is larger than 100 mV . Thus, 100 mV was chosen as the differential pulse amplitude.

Scan rate can also influence the determination of Cd(II) by DPASV. The peak current increased with the increasing of scan rate, but slightly over 20 mV/s . However, the shape of stripping peak became apparently asymmetry

when scan rate was larger than 20 mV/s. For that reason, 20 mV/s was chosen as the scan rate.

Another important parameter of DPASV is pulse duration, which is chosen based on the difference between charging current and Faraday current in electrode process. In this work, the pulse duration is 60 ms.

3.7. Calibration graph, detection limit and precision

The sensitivity of the method was studied by recording differential pulse anodic stripping voltammograms at different Cd(II) concentrations. For the CPE modified with **2m** was observed a calibration plot influenced by the electrode surface saturation. Depending on the ranges it would obtain linear ratios determined by different regression equations. For the lower range (0.0010-0.0075 mg·L⁻¹) the linear regression equation was $I_{pa}(\mu A) = 0.20 + 168.33 \cdot [Cd(II)](mg \cdot L^{-1})$, with a correlation coefficient of 0.999. The anodic peak current at the carbon paste modified electrode (PC-**1d**) was proportional to the concentration of Cd(II) in the range 0.01-0.1 mg·L⁻¹, with a correlation coefficient of 0.993. The linear regression equation was: $I_{pa}(\mu A) = 0.13 + 18.80 \cdot [Cd(II)](mg \cdot L^{-1})$. From 0.1 mg·L⁻¹ a deviation from linearity was observed due to the saturation of the electrode surface. Relative standard deviation values below 5% were obtained for the concentrations tested.

The detection limits in the linear range for both CPEs modified, calculated using a statistical procedure [31], as the signal of the blank plus three times its standard deviation, are also reported. For their calculation were taken the nearest points to the lower limits of the calibration plot. The detection limits

obtained were $6 \cdot 10^{-5}$ and $3 \cdot 10^{-3}$ mg/L for the CPEs modified with **2m** and **1d**, respectively.

The results obtained for the detection limits of these CPEs modified with two FTHD (taken as models of the behaviour of the derivatives of both series) show that the ligands of Series **2** (1-furoylthioureas 3-monosubstituted) have larger sensitivity toward Cd(II). This fact agrees with the results previously reported for the complexes of these ligands with cadmium chloride [24,25].

The relative standard deviations were found to be 3.9% for seven successive determinations of 0.5 mg/L Cd(II). The results indicate that the CPEs-FTHD modified have good reproducibility.

3.9. Effects of other ions

The influence of Hg(II), Zn(II), Ag(I), Pb(II) and Cu(II) on Cd(II) peak current was also evaluated. Hg(II), Zn(II) and Ag(I) do not interfere the determination of Cd(II). However, the presence of Cu(II) or Pb(II) interfere significantly by suppressing the Cd(II) signal up to 40-50 % change in peak current, because they form complexes with the modifier and prevent the complex formation and accumulation of Cd(II) at electrode surface.

3.9. Applications to real water samples

Some tests were carried out for spiked drinking and superficial water samples; Cd(II) concentrations in cell of 0.05 and 0.01 mg·L⁻¹ for the CPE modified with **2m**, and 0.25 and 0.05 mg·L⁻¹ for the CPE modified with **1d** were used. The results show recoveries of 92-96 %. In all cases the paste was removed from the electrode, giving relative standard deviations for the repeated

measurements below 4 %. As a previous step, the absence of Cd(II) in the real samples was tested by ICP (Inductively Coupled Plasma).

4. Conclusions

A simple and effective electrode system for the determination of Cd(II) was developed. The concentration of Cd(II) at the surface of the CPEs-FTHD modified is increased by the formation of cadmium complexes of the FTHD, specially for the 3-monosubstituted ligands (Series **2**). The CPEs-FTHD modified showed good capacities, stability, sensitivity and reasonable selectivity.

Aknowledgements

O.E.H thanks Faculty of Sciences (university of Cadiz, Spain), through its PhD program with Havana Univeristy.

References

- [1] J.K. Dunnick, B.A. Fowler, Cadmium, in: H.G. Seiler, H. Sigel (Eds.), Handbook on Toxicity of Inorganic Compounds (Chapter 14), Marcel Dekker, New York, 1988.
- [2] I.A. Darwish, D.A. Blake, Anal. Chem. 74 (2002) 52.
- [3] K. Kalcher, Electroanalysis 2 (1990) 419.
- [4] M.G. Paneli, A. Voulgaropoulos, Electroanalysis 5 (1993) 355.

- [5] K. Kalcher, J.-M. Kauffmann, J. Wanj, I. Švancara, K. Vytřas, C. Neuhold, Z. Yang, *Electroanalysis* 7 (1995) 5.
- [6] C.M.G. van den Berg, *J. Electroanal. Chem.* 215 (1986) 111.
- [7] C.Li, B.D. James, J. Rumble, R.J. Magee, *Mikrochim. Acta* III (1988) 175.
- [8] E.N. Iliadou, S.T. Girousi, U. Dietze, M. Otto, A.N. Voulgaropoulos, C.G. Papadopoulos, *Analyst* 122, (1997) 597.
- [9] J. Wang, J. Wang, B. Tian, M. Jiang, *Anal. Chem.* 69 (1997) 1657.
- [10] J. Wang, J. Lu, D.D. Larson, K. Olsen, *Electroanalysis* 7 (1995) 247.
- [11] M.F. Mousavi, A. Rahmani, S.M. Golabi, M. Shamsipur, H. Sharghi, *Talanta* 55 (2001) 139.
- [12] K.C. Honechurch, J.P. Hart, D.C. Cowell, *Anal. Chim. Acta* 431 (2001) 305.
- [13] Y. Bonfil, E.K. Eisner, *Anal. Chim. Acta* 457 (2002) 285.
- [14] F.Y. Song, K.K. Shiu, *J. Electroanal. Chem.* 498 (2001) 161.
- [15] A.A. Ensafi, K. Zarei, *Talanta* 52 (2000) 435.
- [16] Y. Bonfil, M. Brand, E.K. Eisner, *Anal. Chim. Acta* 464 (2002) 99.
- [17] S.B. Hočevár, I. Švancara, K. Vytřas, B. Ogorevc, Novel electrode for electrochemical stripping analysis based on carbon paste modified with bismuth powder, *Electrochimica Acta* 51 (2005) 706-710.
- [18] W. Tantasee, Y. Lin, G.E. Fryxell, B. J. Busche, Simultaneous detection of cadmium, copper and lead using a carbon paste electrode modified with carbamoylphosphonic acid self-assembled monolayer on mesoporous silica (SAMMS), *Anal. Chim. Acta* 502 (2004) 207-212.
- [19] G. Marino, M.F. Bergamini, M.F.S. Teixeira, E.T.G. Cavaleiro, Evaluation of a carbon paste electrode modified with organofunctionalized amorphous

silica in the cadmium determination in a differential pulse anodic stripping voltammetric procedure, *Talanta* 59 (2003) 1021-1028.

[20] C. Hu, K. Wu, X. Dai, S. Hu, Simultaneous determination of lead(II) and cadmium(II) at a diacetyldioxime modified carbon paste electrode by differential pulse stripping voltammetry, *Talanta* 60 (2003) 17-24.

[21] G. Roa, M.T. Ramirez-Silva, M.A. Romero-Romo, L. Galicia, Determination of lead and cadmium using a polycyclodextrin-modified carbon paste electrode with anodic stripping voltammetry, *Anal. Bioanal. Chem.* 377 (2003) 763-769.

[22] K. Fanta, B.S. Chandravanshi, Differential pulse anodic stripping voltammetric determination of cadmium(II) with N-p-chlorophenyl-cinnamohydroxamic acid modified carbon paste electrode, *Electroanalysis* 13 (2001) 484-492.

[23] E. Otazo-Sánchez, L. Pérez-Marín, O. Estévez-Hernández, S. Rojas-Lima, J. Alonso-Chamarro, Aroylthioureas: new organic ionophores for heavy-metal ion selective electrodes, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (2001) 2211-2218.

[24] O. Estévez-Hernández, J. L. Hidalgo-Hidalgo de Cisneros, E. Reguera and I. Naranjo-Rodríguez, On the complex formation of CdCl_2 with 1-furoylthioureas: preconcentration and voltammetric behavior of Cd(II) at carbon paste electrodes modified with 3-monosubstituted and 3,3-disubstituted derivatives, *Sensors and Actuators B: Chemical*, (2006) in Press.

[25] O. Estévez-Hernández, E. Otazo-Sánchez, J. L. Hidalgo-Hidalgo de Cisneros, I. Naranjo-Rodríguez, E. Reguera, Novel CdCl_2 and HgCl_2 complexes with 3-monosubstituted and 3,3-disubstituted 1-furoylthioureas. IR and Raman spectra, *Spectrochim. Acta A*, (2005) in Press.

[26] G. Gun, M. Tsionsky, O. Lev, *Anal. Chim. Acta* 294 (1994) 261.

- [27] M^a del Mar Cordero-Rando, M. Barea-Zamora, J.M. Barberá-Salvador, I. Naranjo-Rodríguez, J.M. Muñoz-Leyva, J.L. Hidalgo-Hidalgo de Cisneros, *Mikrochim. Acta*, 132 (1999) 7.
- [28] R.H. Wopschall, I. Shain, *Anal. Chem*, 39 (1967) 1514.
- [29] A.J. Bard, L.R. Faulkner, en *Electrochemical Methods*, Wiley, Nueva York, 2000.
- [30] A.M. Bond, en *Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry*, Marcel Dekker INC., 1980.
- [31] J. C. Miller, J. N. Miller, *Estadística para Química Analítica*, 2nd Ed., Addison-Wesley Iberoamerican, S.A., Delaware, USA, 1993.

Biographies

O. Estévez-Hernández is a Full Researcher at Institute of Science and Technology of Materials of the Havana University. He received a Bs degree in Chemistry from Havana University in 1995 and a Master in Organic Chemistry in 1999. He's currently a PhD student at the Department of Analytical Chemistry of the University of Cádiz. His current research interests involve molecular materials and chemical sensors.

I. Naranjo-Rodríguez is a professor at the University of Cádiz. He received a Bs degree in Chemistry from the University of Cádiz in 1986 and a PhD in Analytical Chemistry from the University of Cádiz in 1994. His current research interests are in chemical sensors, new materials applied to analytical chemistry and electrochemistry.

J. L. Hidalgo-Hidalgo de Cisneros is a professor at the University of Cádiz. He received a Bs degree in Chemistry from the University of Murcia in 1970 and a PhD in Analytical Chemistry from the University of Murcia in 1975. His current research interests are in electrochemical and mass sensors, environmental analytical chemistry and chemometrics.

E. Reguera is a Full Researcher at Institute of Science and Technology of Materials of the Havana University. He received a Bs degree in Physics from Havana University in 1977 and a PhD in Chemistry from National Center for Scientific Researchs of Cuba in 1988. His current research interests involve molecular materials, molecular blocks assembling and nanotechnologies.

Table 1. Some CPEs modified with 1-furoyltiourea derivatives of Series **1** and **2** and CPE unmodified: capacities calculated at 100 mV/s.

CPEs modified with	C_{obs} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
1c	8.6
1f	19.9
1d	12.4
1a	9.5
2f	2.8
2h	49.1
2j	1.8
2m	3.8
2d	2.9
CPE unmodified	496.0 [134]

Figure captions:

Figure 1. Series **1** ligands. The C=O and the C=S groups adopt a "U"-shaped conformation

Figure 2. Series **2** ligands. The C=O and C=S groups adopt an "S"-shaped conformation due to the intra-molecular $N_3-H \cdots O=C-$ hydrogen bond bridge.

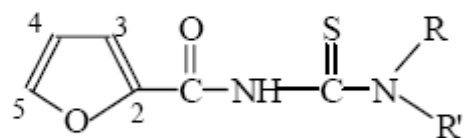
Figure 3. Cyclic voltammograms obtained by **2m** (thicker curve) and **1d** CPEs modified at 100 mV/s in Britton-Robinson pH 4 electrolyte.

Figure 4. Cyclic voltammograms obtained by **2m** CPE modified in the range 10-500 mV/s for 20 mg/L Cd(II) in Britton-Robinson pH 4 electrolyte. The thicker curve corresponds to the voltammogram obtained at 500 mV/s.

Figure 5. Cyclic voltammograms obtained by **1d** CPE modified in the range 10-500 mV/s for 20 mg/L Cd(II) in Britton-Robinson pH 4 electrolyte. The thicker curve corresponds to the voltammogram obtained at 500 mV/s.

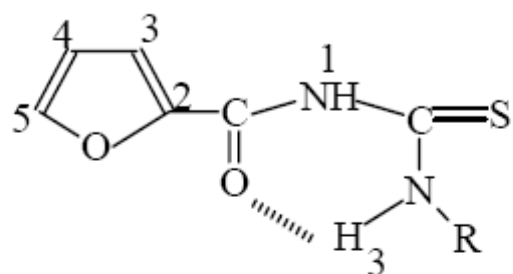
Figure 6. DPASV voltammograms of 1 mg/L Cd(II) in Britton-Robinson electrolyte pH 4 at the CPEs modified with **2m** and **1d** (larger current peaks) and CPE unmodified; accumulation time: 300 s; accumulation potential: -1.0 V; differential pulse amplitude: 100 mV; scan rate: 10 mV/s; pulse duration: 60 ms; **2m** (**1d**)/graphite powder: 20%(w/w).

Figure 1.



No.	R	R'
1a	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ - (piperidinyI)	
1b	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₃
1c	-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅
1d	-C ₆ H ₅	-CH ₂ C ₆ H ₅
1e	-C ₆ H ₅	-CH ₂ CH ₃
1f	-C ₆ H ₅	-CH ₃

Figure 2.



No.	R
2b	-C ₆ H ₁₁
2c	-CH ₂ C ₄ H ₉ O
2d	-CH ₂ C ₆ H ₅
2f	-C ₆ H ₅
2g	-(o)C ₆ H ₅ CH ₃
2h	-(o)C ₆ H ₅ NO ₂
2j	-2-C ₅ H ₅ N
2k	-(m)C ₆ H ₅ CF ₃
2m	-(p)C ₆ H ₅ C ₁₄ H ₂₉

Figure 3

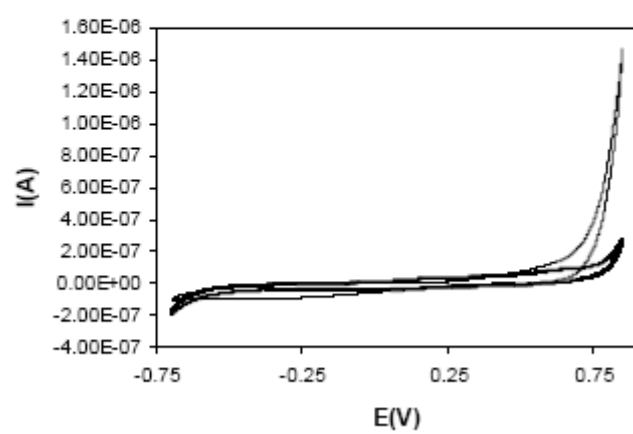


Figure 4

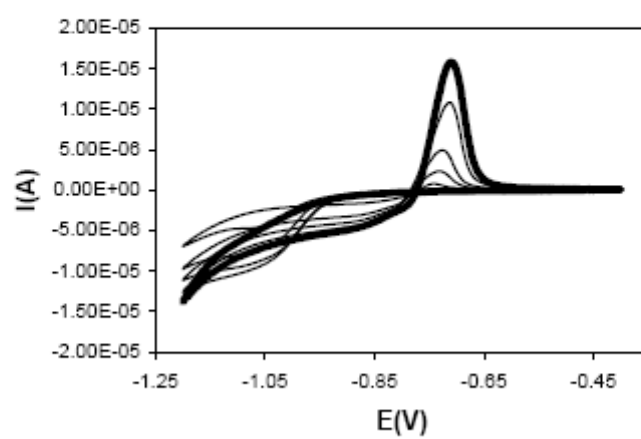


Figure 5

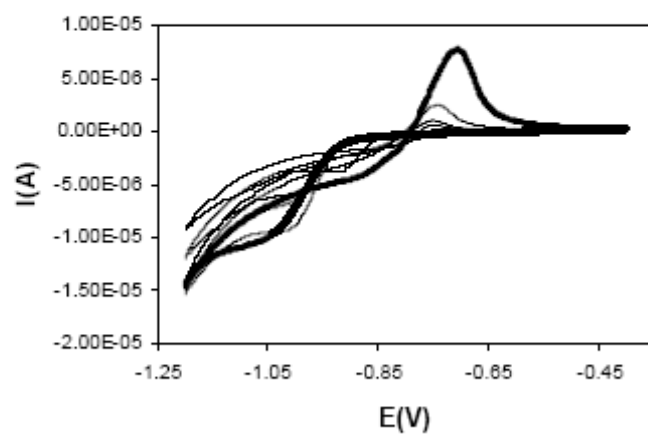


Figure 6

